

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-341571

(43)Date of publication of application : 27.11.2002

(51)Int.Cl.

G03G 5/147

G03G 5/00

G03G 5/07

(21)Application number : 2001-302660

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 28.09.2001

(72)Inventor : IKUNO HIROSHI  
KAMI HIDETOSHI  
KITAJIMA RYOICHI  
KOJIMA SHIGETO  
MATSUYAMA AKIHIKO  
NAGAME HIROSHI  
OTA KATSUICHI  
SUZUKI TETSUO  
TAMOTO NOZOMI  
TAMURA HIROSHI  
SAKON HIROTA  
KURIMOTO EIJI  
NIIMI TATSUYA  
MIYAMOTO YUKA

(30)Priority

Priority number : 2000336588  
2001072992

Priority date : 02.11.2000  
14.03.2001

Priority country : JP  
JP

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrophotographic sensitive body excellent in mechanical durability in long-term use and excellent in electric stability and image stability.

SOLUTION: As for this electrophotographic sensitive body obtained by successively forming at least a photoreceptive layer and a surface protective layer, where filler is dispersed in resin, on a conductive supporting body, and having layer structure where the photoreceptive layer and the surface protective layer are continued, the standard deviation  $\sigma$  of the maximum film thickness of the surface protective layer is  $\leq 1/5$  of D when the average maximum film thickness of the surface protective layer is defined as D  $\mu\text{m}$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3734735

[Date of registration] 28.10.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-341571  
(P2002-341571A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
G 0 3 G 5/147		G 0 3 G 5/147	2 H 0 6 8
	5 0 3		5 0 3
	5 0 4		5 0 4
5/00	1 0 1	5/00	1 0 1
5/07	1 0 3	5/07	1 0 3
審査請求 未請求 請求項の数29 O L (全 27 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-302660 (P2001-302660)  
(22) 出願日 平成13年9月28日 (2001. 9. 28)  
(31) 優先権主張番号 特願2000-336588 (P2000-336588)  
(32) 優先日 平成12年11月2日 (2000. 11. 2)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)  
(31) 優先権主張番号 特願2001-72992 (P2001-72992)  
(32) 優先日 平成13年3月14日 (2001. 3. 14)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006747  
株式会社リコー  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
(72) 発明者 生野 弘  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内  
(72) 発明者 紙 英利  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内  
(74) 代理人 100074505  
弁理士 池浦 敏明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子写真感光体

(57) 【要約】

【課題】 長期的使用における機械的耐久性に優れるとともに、電気安定性、画像安定性に優れた電子写真感光体を提供する。

【解決手段】 導電性支持体上に少なくとも感光層と樹脂中にフィラーが分散されている表面保護層とを順次製膜し、かつ該感光層と該表面保護層とが連続した層構造を有する電子写真感光体であって、該表面保護層の平均最大膜厚をD  $\mu$ mとしたとき、該表面保護層の最大膜厚の標準偏差 $\sigma$ が、Dの1/5以下であることを特徴とする電子写真感光体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性支持体上に少なくとも感光層と樹脂中にフィラーが分散されている表面保護層とを順次製膜し、かつ該感光層と該表面保護層とが連続した層構造を有する電子写真感光体であって、該表面保護層の平均最大膜厚を  $D \mu m$  としたとき、該表面保護層の最大膜厚の標準偏差  $\sigma$  が、 $D$  の  $1/5$  以下であることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 2】 導電性支持体上に少なくとも感光層と樹脂中にフィラーが分散されている表面保護層とを順次製膜し、かつ該感光層と該表面保護層とが連続した層構造を有する電子写真感光体であって、該表面保護層の平均最大膜厚を  $D \mu m$  としたとき、該表面保護層の最大膜厚の標準偏差  $\sigma$  が、 $D$  の  $1/7$  以下であることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 3】 該感光層が電荷発生層と電荷輸送層とを積層した構成であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電子写真感光体。

【請求項 4】 該表面保護層に含有されるフィラーが無機フィラーであることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 5】 該表面保護層に含有されるフィラーが金属酸化物であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 6】 該表面保護層に含有されるフィラーが少なくとも酸化珪素、酸化チタン及び酸化アルミニウムの中から選ばれる少なくとも 1 つの物質を含むことを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 7】 該表面保護層が電荷輸送物質を含有することを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 8】 該表面保護層に含有される該電荷輸送物質が高分子電荷輸送物質であることを特徴とする請求項 7 に記載の電子写真感光体。

【請求項 9】 該表面保護層に含有される高分子電荷輸送物質がポリカーボネート、ポリウレタン、ポリエステル及びポリエーテルの中から選ばれる少なくとも 1 つの重合体であることを特徴とする請求項 8 に記載の電子写真感光体。

【請求項 10】 該表面保護層に含有される高分子電荷輸送物質がトリアリールアミン構造を有する高分子化合物であることを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載の電子写真感光体。

【請求項 11】 該表面保護層に含有される高分子電荷輸送物質がトリアリールアミン構造を有するポリカーボネートであることを特徴とする請求項 8～10 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 12】 該表面保護層に含有される高分子電荷輸送物質がトリアリールアミン構造を側鎖に有するポリ

カーボネートであることを特徴とする請求項 8～11 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 13】 該表面保護層に含有される樹脂が少なくともポリカーボネート及び／又はポリアリレートを含むことを特徴とする請求項 1～12 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 14】 該表面保護層の平均最大膜厚  $D$  が  $1.0 \mu m$  以上  $8.0 \mu m$  以下であることを特徴とする請求項 1～13 のいずれかに記載の電子写真感光体。

【請求項 15】 請求項 1～14 のいずれかに記載の電子写真感光体における表面保護層の形成方法において、該感光層表面に少なくとも樹脂とフィラーと溶媒とからなる塗工液をスプレー塗工することからなり、該塗工液の溶媒が該感光層表面部に存在する樹脂に対して溶解性を有し、かつ該塗工条件が下記式 (1) を満足することを特徴とする電子写真感光体の表面保護層形成方法。

$$\text{【数 1】 } 1.2 < A/B < 2.0 \quad (1)$$

(前記式中、 $A$  は該塗工液を基体表面に塗布後 60 分間放置したときに得られる表面保護層塗膜重量を示し、 $B$  は完全乾燥後の表面保護層塗膜重量を示す)

【請求項 16】 請求項 15 に記載の電子写真感光体の表面保護層形成方法に用いる表面保護層塗工液であって、 $50^\circ C$  以上  $80^\circ C$  以下の沸点を持つ有機溶剤と  $130^\circ C$  以上  $160^\circ C$  以下の沸点を持つ有機溶剤を混合した混合溶媒を用いることを特徴とする表面保護層塗工液。

【請求項 17】 請求項 16 に記載の表面保護層塗工液において、該  $50^\circ C$  以上  $80^\circ C$  以下の沸点を持つ有機溶剤として、テトラヒドロフランを用いることを特徴とする表面保護層塗工液。

【請求項 18】 請求項 16 に記載の表面保護層塗工液において、該  $50^\circ C$  以上  $80^\circ C$  以下の沸点を持つ有機溶剤として、ジオキソランを用いることを特徴とする表面保護層塗工液。

【請求項 19】 請求項 16～18 のいずれかに記載の表面保護層塗工液において、該  $130^\circ C$  以上  $160^\circ C$  以下の沸点を持つ有機溶剤として、シクロヘキサノンを用いることを特徴とする表面保護層塗工液。

【請求項 20】 請求項 16～18 のいずれかに記載の表面保護層塗工液において、該  $130^\circ C$  以上  $160^\circ C$  以下の沸点を持つ有機溶剤として、シクロペンタノンを用いることを特徴とする表面保護層塗工液。

【請求項 21】 請求項 16～18 のいずれかに記載の表面保護層塗工液において、該  $130^\circ C$  以上  $160^\circ C$  以下の沸点を持つ有機溶剤として、アニソールを用いることを特徴とする表面保護層塗工液。

【請求項 22】 請求項 16～21 のいずれかに記載の表面保護層塗工液において、該塗工液の固形分濃度が  $3.0 \sim 6.0 \text{ wt} \%$  であることを特徴とする表面保護層塗工液。

【請求項 23】 請求項 15 に記載の電子写真感光体の

表面保護層形成方法を用いる電子写真感光体の製造方法において、該塗工液として請求項 16～22 のいずれかに記載の塗工液を用いるとともに、該表面保護層塗工後、加熱乾燥し、該加熱乾燥温度が、130℃以上160℃以下であり、かつ該加熱乾燥時間が、10分以上60分以下であることを特徴とする前記の方法。

【請求項 24】 少なくとも帯電手段、画像露光手段、現像手段、転写手段及び電子写真感光体を具備してなる画像形成装置において、該感光体として、請求項 1～14 のいずれかに記載の電子写真感光体を用いたことを特徴とする画像形成装置。

【請求項 25】 該画像露光手段としてLDもしくはLEDを使用することによって該感光体上に静電潜像を書き込むための手段を有することを特徴とする請求項 24 に記載の画像形成装置。

【請求項 26】 該帯電手段が帯電部材を感光体に接触又は近接配置したものであることを特徴とする請求項 24 又は 25 に記載の画像形成装置。

【請求項 27】 該帯電部材の直流成分に交流成分を重ねて該感光体に帯電を与えることを特徴とする請求項 24～26 のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項 28】 電子写真感光体を具備するプロセスカートリッジにおいて、該感光体として、請求項 1～14 のいずれかに記載の電子写真感光体を用いたことを特徴とするプロセスカートリッジ。

【請求項 29】 電子写真感光体を用いる画像形成方法において、該感光体として、請求項 1～14 のいずれかに記載の電子写真感光体を用いることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真感光体、その製造方法、電子写真感光体における表面保護層の形成方法、表面保護層塗工液、画像形成装置、プロセスカートリッジ及び画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、「電子写真方法」とは、光導電性の感光体をまず暗所で例えばコロナ放電によって帯電させ、次いで像露光し、露光部のみの電荷を選択的に散逸せしめて静電潜像を得、この潜像部を染料、顔料などの着色剤と高分子物質などの結合剤とから構成される検電微粒子（トナー）で現像し可視化して画像を形成するようにした画像形成法の一つである。このような電子写真方法において感光体に要求される基本的な特性としては（１）暗所で適当な電位に帯電できること、（２）暗所において電荷の散逸が少ないこと、（３）光照射によって速やかに電荷を散逸できること、などが挙げられる。

【0003】従来、電子写真方法において使用される感光体としては、導電性支持体上にセレンないしセレン合

金を主体とする感光層を設けたもの、酸化亜鉛、硫化カドミウムなどの無機系光導電材料をバインダー中に分散させたもの、ポリ-N-ビニルカルバゾールとトリニトロフルオレノンあるいはアゾ顔料などの有機光導電材料とを用いたもの、及び非晶質シリコン系材料を用いたもの等が一般に知られているが、近年では、コストの低さ、感光体設計の自由度の高さ、低公害性等から有機系電子写真感光体が広く利用されるようになってきている。有機系電子写真感光体には、ポリビニルカルバゾール（PVK）に代表される光導電性樹脂型、PVK-TNF（2, 4, 7-トリニトロフルオレノン）に代表される電荷移動錯体型、フタロシアニン-バインダーに代表される顔料分散型、電荷発生物質と電荷輸送物質とを組み合わせる機能分離型の感光体などが知られており、特に機能分離型の感光体が注目されている。この機能分離型の感光体における静電潜像形成のメカニズムは、感光体を帯電した後光照射すると、光は透明な電荷輸送層を通過し、電荷発生層中の電荷発生物質により吸収され、光を吸収した電荷発生物質は電荷担体を発生し、この電荷担体は電荷輸送層に注入され、帯電によって生じている電界にしたがって電荷輸送層中を移動し、感光体表面の電荷を中和することにより静電潜像を形成するものである。機能分離型感光体においては、主に紫外部に吸収を持つ電荷輸送物質と、主に可視部に吸収を持つ電荷発生物質とを組み合わせる用いることが知られており、上記基本特性を十分に満たすものが得られている。

【0004】近年、電子写真プロセスの高速化、小型化が進むなか、感光体に対して上記特性以外に長期繰返し使用に際しても高画質を保つことの出来る信頼性及び高耐久性が強く要求される様になっている。感光体は、電子写真プロセスにおいて、様々な機械的、化学的負荷を受けている。このような負荷により、感光体は、摩耗し、膜厚減少による異常画像が発生する。この感光体の耐久性を向上させる手段として、感光体にフィラーを添加する技術、感光層表面にフィラーを分散させた表面保護層を設ける技術が、特開平1-205171号、特開平7-333881号、特開平8-15887号、特開平8-123053号、特開平8-146641号などの各公報に提案されている。感光体表面にフィラーを樹脂中に分散させた表面保護層を設けた感光体に関しては、下記に示すような様々な課題を包含する。

（１）感光層と表面保護層の接着性

感光層と表面保護層とが不連続な層構造となっている場合、長期的に繰返し使用により、表面保護層が剥離する。

（２）長期的な使用における電位安定性

感光層と表面保護層とが不連続な層構造となっている場合、長期的な繰返し使用により、露光部電位が上昇する。

(3) 小径ビーム書き込みにおける微細ドット再現性  
感光層と表面保護層とが不連続な層構造になっている場合、つまり感光層が表面保護層塗工液による溶解を受けない場合、初期における画像特性が良好となる。一方、感光層と表面保護層とが連続的な層構造となっている場合、つまり、感光層が表面保護層塗工液により溶解される場合、その溶解状況により、画像特性が劣化する。

#### (4) 摩耗速度の安定化

感光層と表面保護層とが連続的な層構造となっており、かつ感光層の表面保護層形成用塗工液による溶解が大きい場合、感光層と表面保護層との境界部で、フィラーの存在(分布)が不均一となり、しかもこの付均一性は大きなものとなる。そしてこの感光体を長期的に使用した場合、摩耗速度が不安定となり、画像特性の劣化が引き起こされる。

(5) 黒ベタ画像端部における画像タリ及びトナー飛散  
感光体が表面に非常に均一な電位分布を設けると、黒ベタの潜像を形成し、トナー現像した場合、黒ベタ潜像端部において、電気力線が立ち上がった状態となり、エッジ効果によりそれ以外の部分に比べ、トナーが多く現像されてしまう。そのために、黒ベタ画像を出力した場合、黒ベタ画像端部において、画像タリ及びトナー飛散が発生する。この現象を抑制する手段として、感光体上に微細な電位分布の不均一状態を設けることにより、このエッジ効果が低減され、黒ベタ画像端部における画像タリおよびトナー飛散が抑制できる。

【0005】一方、表面保護層の形成方法には、スプレー塗工方法、リングコート方法、浸漬塗工方法等がある。まず、スプレー塗工方法を用いた例について説明する。特開平6-308757号公報に記載されているスプレー塗工方法は、スプレー塗工液として、感光層を溶解しない溶媒を用いている。この塗工液を用いてスプレー塗工を行った場合、塗工液溶媒が感光層中の樹脂を溶解しないため、感光層と表面層が相溶しない。つまり感光層と表面層とは、不連続な層構造となる。この公報の本文中には、このような不連続な層構造を有する感光体とした場合、表面層塗工液溶媒による感光層の溶解が発生せず、画像特性が向上すると記載されている。この方法に基づき、感光体を作製したところ、感光層と表面層とは、不連続な層構造となった。さらにこれらの感光体の画像評価を行った結果、初期的には、良好な画像特性を示した。しかし、長期的に使用した場合、感光体端部から表面層の剥離が発生した。これは、感光層と表面層とが相溶していないことから、感光層と表面層との接着性が低いためである。また、長期的に繰り返して使用した場合、露光部電位の上昇、画像特性の劣化が見られた。これは、不連続な層構造とすることにより、下層から上層への電荷注入が阻害されたことによるものである。さらに、感光層を溶解しない塗工溶媒を使用することにより、感光層中の電荷輸送物質が結晶化し、異常画像を

生する可能性もある。特開平6-89036号公報に記載されているスプレー塗工方法は、スプレー塗工液として、感光層を溶解する溶媒を用いている。この塗工液を用いてスプレー塗工を行った場合、塗工液溶媒が感光層中の樹脂を溶解し、感光層と表面層とが相溶する。その結果、感光層と表面層が連続した層構造となる。この方法で作製された感光体は、感光層と表面層とが連続した構造となっているため、長期的に使用した場合の感光層と表面層との接着性は良好である。しかし、感光層と表面層との相溶状態が規定されておらず、必ずしも他の感光体特性も同時に良好であるとは限らない。

【0006】次にリングコート方法を用いた例を示す。特開平8-292585号公報などに記載されている表面保護層の作製方法は、リングコート方法を用いるものである。これらの方法は、リングコート塗工液として、感光層を溶解する溶媒を用いている。この塗工液を用いて塗工を行った場合、塗工液溶媒が感光層中の樹脂を溶解し、感光層と表面層とが相溶する。つまり、感光層と表面層とが連続した層構造となる。これらの方法に基づき、感光体を作製したところ、表面層と感光層とは、連続した層構造となった。これらの感光体の画像評価を行った結果、長期的使用を行った場合、表面保護層の剥離は、発生せず、さらに露光部電位の上昇は低く抑えられた。しかし画像特性は良好ではなかった。これは、表面保護層塗工液溶媒として感光層樹脂を溶解する塗工液を用い、かつ塗工条件として表面保護層と接する感光層樹脂を溶解しやすい条件としたことから、感光層の溶解が限度を超えて進行したためである。特開平5-722749号公報などに記載されている像保持部材の導電性粒子分散層塗工液溶媒は、下層の熱軟化層を溶解させるものを用いている。しかし塗工条件の詳細な記載がなく、かつ導電性粒子分散層と熱軟化層との相溶状態が記載されておらず、必ずしも特性が良好で、あるとは限らない。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、長期的使用における機械的耐久性に優れるとともに、電気安定性、画像安定性に優れた電子写真感光体、その製造方法、電子写真感光体における表面保護層の形成方法、表面保護層塗工液、画像形成装置、プロセスカートリッジ及び画像形成方法を提供することをその課題とする。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、以下に示す電子写真感光体、その製造方法、電子写真感光体における表面保護層の形成方法、画像形成装置、プロセスカートリッジ及び画像形成方法が提供される。

(1) 導電性支持体上に少なくとも感光層と樹脂中にフィラーが分散されている表面保護層とを順次製膜し、か

つ該感光層と該表面保護層とが連続した層構造を有する電子写真感光体であって、該表面保護層の平均最大膜厚を  $D \mu\text{m}$  としたとき、該表面保護層の最大膜厚の標準偏差  $\sigma$  が、 $D$  の  $1/5$  以下であることを特徴とする電子写真感光体。

(2) 導電性支持体上に少なくとも感光層と樹脂中にフィラーが分散されている表面保護層とを順次製膜し、かつ該感光層と該表面保護層とが連続した層構造を有する電子写真感光体であって、該表面保護層の平均最大膜厚を  $D \mu\text{m}$  としたとき、該表面保護層の最大膜厚の標準偏差  $\sigma$  が、 $D$  の  $1/7$  以下であることを特徴とする電子写真感光体。

(3) 該感光層が電荷発生層と電荷輸送層とを積層した構成であることを特徴とする前記 (1) 又は (2) に記載の電子写真感光体。

(4) 該表面保護層に含有されるフィラーが無機フィラーであることを特徴とする前記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の電子写真感光体。

(5) 該表面保護層に含有されるフィラーが金属酸化物であることを特徴とする前記 (1) ~ (4) のいずれかに記載の電子写真感光体。

(6) 該表面保護層に含有されるフィラーが少なくとも酸化珪素、酸化チタン及び酸化アルミニウムの中から選ばれる少なくとも 1 つの物質を含むことを特徴とする前記 (1) ~ (5) のいずれかに記載の電子写真感光体。

(7) 該表面保護層が電荷輸送物質を含有することを特徴とする前記 (1) ~ (6) のいずれかに記載の電子写真感光体。

(8) 該表面保護層に含有される該電荷輸送物質が高分子電荷輸送物質であることを特徴とする前記 (7) に記載の電子写真感光体。

(9) 該表面保護層に含有される高分子電荷輸送物質がポリカーボネート、ポリウレタン、ポリエステル及びポリエーテルの中から選ばれる少なくとも 1 つの重合体であることを特徴とする前記 (8) に記載の電子写真感光体。

(10) 該表面保護層に含有される高分子電荷輸送物質がトリアリールアミン構造を有する高分子化合物であることを特徴とする前記 (8) 又は (9) に記載の電子写真感光体。

(11) 該表面保護層に含有される高分子電荷輸送物質がトリアリールアミン構造を有するポリカーボネートであることを特徴とする前記 (8) ~ (10) のいずれかに記載の電子写真感光体。

(12) 該表面保護層に含有される高分子電荷輸送物質がトリアリールアミン構造を側鎖に有するポリカーボネートであることを特徴とする前記 (8) ~ (11) のいずれかに記載の電子写真感光体。

(13) 該表面保護層に含有される樹脂が少なくともポリカーボネート及び／又はポリアリレートを含むことを

特徴とする前記 (1) ~ (12) のいずれかに記載の電子写真感光体。

(14) 該表面保護層の平均最大膜厚  $D$  が  $1.0 \mu\text{m}$  以上  $8.0 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする前記 (1) ~ (13) のいずれかに記載の電子写真感光体。

(15) 前記 (1) ~ (14) のいずれかに記載の電子写真感光体における表面保護層の形成方法において、該感光層表面に少なくとも樹脂とフィラーと溶媒とからなる塗工液をスプレー塗工することからなり、該塗工液の溶媒が該感光層表面部に存在する樹脂に対して溶解性を有し、かつ該塗工条件が下記式 (1) を満足することを特徴とする電子写真感光体の表面保護層形成方法。

【数 2】

$$1.2 < A/B < 2.0 \quad (1)$$

(前記式中、 $A$  は該塗工液を基体表面に塗布後 60 分間放置したときに得られる表面保護層塗膜重量を示し、 $B$  は完全乾燥後の表面保護層塗膜重量を示す)

(16) 前記 (15) に記載の電子写真感光体の表面保護層形成方法に用いる表面保護層塗工液であって、 $50^\circ\text{C}$  以上  $80^\circ\text{C}$  以下の沸点を持つ有機溶剤と  $130^\circ\text{C}$  以上  $160^\circ\text{C}$  以下の沸点を持つ有機溶剤を混合した混合溶媒を用いることを特徴とする表面保護層塗工液。

(17) 前記 (16) に記載の表面保護層塗工液において、該  $50^\circ\text{C}$  以上  $80^\circ\text{C}$  以下の沸点を持つ有機溶剤として、テトラヒドロフランを用いることを特徴とする表面保護層塗工液。

(18) 前記 (16) に記載の表面保護層塗工液において、該  $50^\circ\text{C}$  以上  $80^\circ\text{C}$  以下の沸点を持つ有機溶剤として、ジオキソランを用いることを特徴とする表面保護層塗工液。

(19) 前記 (16) ~ (18) のいずれかに記載の表面保護層塗工液において、該  $130^\circ\text{C}$  以上  $160^\circ\text{C}$  以下の沸点を持つ有機溶剤として、シクロヘキサノンを用いることを特徴とする表面保護層塗工液。

(20) 前記 (16) ~ (18) のいずれかに記載の表面保護層塗工液において、該  $130^\circ\text{C}$  以上  $160^\circ\text{C}$  以下の沸点を持つ有機溶剤として、シクロペンタノンを用いることを特徴とする表面保護層塗工液。

(21) 前記 (16) ~ (18) のいずれかに記載の表面保護層塗工液において、該  $130^\circ\text{C}$  以上  $160^\circ\text{C}$  以下の沸点を持つ有機溶剤として、アニソールを用いることを特徴とする表面保護層塗工液。

(22) 前記 (16) ~ (21) のいずれかに記載の表面保護層塗工液において、該塗工液の固形分濃度が  $3.0 \sim 6.0 \text{ wt}\%$  であることを特徴とする表面保護層塗工液。

(23) 前記 (15) に記載の電子写真感光体の表面保護層形成方法を用いる電子写真感光体の製造方法において、該塗工液として前記 (16) ~ (22) のいずれかに記載の塗工液を用いるとともに、該表面保護層塗工



後、加熱乾燥し、該加熱乾燥温度が、 $130^{\circ}\text{C}$ 以上 $160^{\circ}\text{C}$ 以下であり、かつ該加熱乾燥時間が、 $10$ 分以上 $60$ 分以下であることを特徴とする前記の方法。

(24) 少なくとも帯電手段、画像露光手段、現像手段、転写手段及び電子写真感光体を具備してなる画像形成装置において、該感光体として、前記(1)～(14)のいずれかに記載の電子写真感光体を用いたことを特徴とする画像形成装置。

(25) 該画像露光手段としてLDもしくはLEDを使用することによって該感光体上に静電潜像を書き込むための手段を有することを特徴とする前記(24)に記載の画像形成装置。

(26) 該帯電手段が帯電部材を感光体に接触又は近接配置したものであることを特徴とする前記(24)又は(25)に記載の画像形成装置。

(27) 該帯電部材の直流成分に交流成分を重畳して該感光体に帯電を与えることを特徴とする前記(24)～(26)のいずれかに記載の画像形成装置。

(28) 電子写真感光体を具備するプロセスカートリッジにおいて、該感光体として、前記(1)～(14)のいずれかに記載の電子写真感光体を用いたことを特徴とするプロセスカートリッジ。

(29) 電子写真感光体を用いる画像形成方法において、該感光体として、前記(1)～(14)のいずれかに記載の電子写真感光体を用いることを特徴とする画像形成方法。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明の電子写真感光体(以下、単に感光体とも言う)は、導電性支持体上に少なくとも感光層と樹脂中にフィラーが分散されている表面保護層とを順次製膜し、かつ該感光層と該表面保護層とが連続した層構造を有する電子写真感光体であって、該表面保護層の平均最大膜厚を $D\mu\text{m}$ としたとき、最大膜厚の標準偏差 $\sigma$ が、 $D$ の $1/5$ 以下であることを特徴とする電子写真感光体である。このような感光体を用いることにより、機械的耐久性、電気特性、画像特性の全てが良好な画像形成装置を提供することができる。

【0010】先ず本発明の感光体における感光層と表面保護層の層構造について説明する。感光層と表面保護層とが連続した層構造とは、図1a、図1bで見られるような層構造のことを表す。つまり、感光層と表面保護層との境界領域で、フィラーの存在有無以外は、明確な境界が見られず、樹脂部においては、連続した層構造となっている。このような樹脂部が連続した層構造となるためには、感光層と表面保護層に含まれる各樹脂が、同じ溶媒に溶解する必要がある。この両方の樹脂を溶解する溶媒を用いた表面保護層塗工液で塗工した場合、塗工液が、感光層表面に付着した際に感光層樹脂を溶解する。すなわち感光層樹脂と表面保護層の樹脂とが相溶し、連続した層構造が形成される。一方、感光層と表面保護層

とが不連続な層構造とは、図1cで見られるような層構造のことを表す。つまり、感光層と表面保護層との間に、明確な境界を有する層構造のことである。このような感光層と表面保護層とが不連続な層構造となるためには、感光層を溶解しない溶媒を使用した表面保護層塗工液で塗工する必要がある。この場合には、感光層樹脂が溶解されないために、明確な境界を有する層構造となる。

【0011】次に、本発明の感光体における最大膜厚 $D_n$ 、平均最大膜厚 $D$ 、最大膜厚の標準偏差 $\sigma$ について説明する。最大膜厚 $D_n$ 及び平均最大膜厚 $D$ は、感光体の断面観察より求められる。感光体の断面は、マイクロームなどを用いて、感光層及び表面保護層の膜厚方向に対して平行に切断する。この切断された断面を、走査型電子顕微鏡(SEM)により、 $2000$ 倍に拡大し、切断面の画像撮影を行う。この画像を用いて、膜厚方向に対して垂直方向に幅 $100\mu\text{m}$ の任意の範囲を選択し、 $20$ 等分する。そして $20$ 等分された個々の範囲から最大膜厚を求める。この場合の最大膜厚 $D_n$ とは、感光体表面からもっとも離れたところにあるフィラーまでの距離である。そして平均最大膜厚 $D$ とは、この $20$ 等分された個々の範囲から求められた最大膜厚 $D_n$ の平均である。ここであげた $100\mu\text{m}$ の範囲を $20$ 等分して平均最大膜厚 $D$ 及び最大膜厚の標準偏差 $\sigma$ を求める理由について次に説明する。現状の電子写真プロセスにおいて用いられているトナーの平均粒径は $5\sim 10\mu\text{m}$ である。これらの平均粒径のトナーを用いて、画像評価を行った結果、大きさ $100\mu\text{m}$ 程度の面積間の濃度変動が、画像ムラとして検出される。また、光のON/OFFによりドットを形成する画像装置において、正副平均ドット径(ガウス分布しているときの半値幅、 $1/e^2$ )が $100\mu\text{m}$ のドットを形成した時のドット間濃度変動が、画像ムラとして検出され、さらに正副平均ドット径が $100\mu\text{m}$ よりも小さいドットを形成した場合、顕著な画像ムラとなった。このドット間濃度変動は、本発明における最大膜厚 $D_n$ の標準偏差 $\sigma$ の大小と相関がある。平均粒径 $5\sim 10\mu\text{m}$ のトナーを用いた時、 $100\mu\text{m}$ の範囲を $20$ 等分した領域( $5\mu\text{m}$ )における最大膜厚 $D_n$ の標準偏差 $\sigma$ の大小が、ドット間濃度変動と非常に相関性が高いことが判明した。その良好な範囲を規定することにより、画像ムラを抑制した感光体とすることができ

【0012】図1a、図1bより、平均最大膜厚 $D$ の求め方を示す。図1aより、膜厚方向に対して垂直方向に幅 $100\mu\text{m}$ 範囲を選択し、 $20$ 等分する。そして図1bで示すように個々の範囲において、感光体表面からもっとも離れたところにあるフィラーまでの距離(最大膜厚)を計測する。そして計測された $20$ の各範囲の最大膜厚 $D_n$ から、その平均値(平均最大膜厚) $D$ と最大膜厚の標準偏差 $\sigma$ を求める。図1dは、実際の感光体の断



面図である。図 1 d の場合は、その最大膜厚  $D_n$  は、 $5.3 \mu\text{m}$  となった。感光体サンプルとしては、感光体の画像領域部から選択される。その選択された視野から平均最大膜厚  $D$  及び最大膜厚の標準偏差  $\sigma$  を求める。そして、最大膜厚の標準偏差  $\sigma$  が本発明で規定した範囲内にあればよい。即ち、最大膜厚の標準偏差  $\sigma$  は、平均最大膜厚  $D$  の  $1/5$  以下、好ましくは  $1/7$  以下である。また前記最大膜厚  $D_n$  は、 $2/3 \times D$  以上  $4/3 \times D$  以下であることが好ましい。本発明における感光層樹脂とは表面保護層と接する層を構成する樹脂のことを言う。

【0013】次に感光層と表面保護層間の層構造が種々の感光体特性に及ぼす影響について、説明する。まず、機械的耐久性（剥離特性）の点について説明する。表面保護層形成用塗工液溶媒として感光層樹脂を溶解しない溶媒を用いたときには、感光層と表面保護層との境界領域は不連続層となり、両者の積層構造は、図 1 c に示したような不連続な層構造となる。このような塗工液で作製された感光体を長期的に繰り返し使用した場合、感光層と表面保護層とが相溶していないため、感光層と表面保護層との接着力は弱く、端部から表面保護層の剥離が発生する。一方、表面保護層形成用塗工液溶媒として感光層樹脂を溶解する溶媒を用いたときには、感光層と表面保護層は、図 1 a、図 1 b に示したような連続した層構造となる。この場合には、感光層と表面保護層とが相溶しているため、感光層と表面保護層との接着性は強くなり、長期的繰り返し使用した場合、表面保護層の剥離が防止できる。

【0014】次に、感光体の電気特性及び画像特性に関して説明する。感光層と表面保護層とが不連続な層構造を有する感光体は、感光層樹脂が表面保護層塗工時に溶解されていないために、その初期的な画像特性は良好である。しかし、表面保護層塗工液溶媒としてこのような感光層樹脂を溶解しない溶媒を用いたときには、電荷輸送層中の電荷輸送物質が結晶化する場合があり、その場合、得られる感光体は、初期においても異常画像を発生させる。また、この感光体を長期的に繰り返し使用した場合、感光層から表面保護層への電荷注入が障害され、露光部電位が徐々に上昇し、画像特性の劣化（濃度低下や地汚れ発生など）が認められた。これに対して、感光層と表面保護層とが連続した層構造の感光体の場合には、感光層が表面保護層塗工時に溶解されているため、この感光体を長期的に繰り返し使用した場合、感光層から表面保護層への電荷移動は、障害されず、露光部電位の上昇は低く押さえられることが判明した。しかし、その溶解の程度が限度を超えると、画像特性の劣化が認められる。また、感光体が表面に非常に均一な電位分布を設けると、黒ベタの潜像を形成し、トナー現像した場合、黒ベタ潜像端部において、電気力線が立ち上がった状態となり、エッジ効果によりそれ以外の部分に比べ、トナーが多く現像されてしまう。そのために、黒ベタ画

像を出力した場合、黒ベタ画像端部において、画像太り及びトナー飛散が発生する。この現象を抑制する手段として、感光体上に微細な電位分布の不均一状態を設けることにより、このエッジ効果が低減され、黒ベタ画像端部における画像太りおよびトナー飛散が抑制できることが判明した。感光体上に微細な電位分布の不均一状態を形成するためには、感光層と表面保護層とを連続した層構造とすればよい。つまり、感光層樹脂を表面保護層形成用塗工液により溶解させ、感光層と表面保護層との境界部を制限された範囲で不均一とすることにより、感光体上の電位分布を微少領域で微細な不均一状態にでき、黒ベタ画像端部における画像太り及びトナー飛散の抑制が可能となることが判明した。このように、感光層と表面保護層とが連続した層構造を有する感光体と、感光層と表面保護層が不連続な層構造を有する感光体とは、それぞれ特性の異なるものとなる。そして、本発明により、感光層と表面保護層とを連続層構造に形成すると共に、その表面保護層の最大膜厚の標準偏差  $\sigma$  を平均最大膜厚  $D$  の  $1/5$  以下とすることにより、それぞれの良好な特性だけを示す感光体とすることができると判明した。つまり、感光層と表面保護層を連続した層構造とし、かつ感光層上に表面保護層を塗工する際の相溶の度合いを極力少なく抑えた感光体とすることにより、機械的耐久性、電気特性、画像特性の全ての点において良好な感光体を得ることができる。この相溶の度合いは、本発明で示した最大膜厚から求められた標準偏差  $\sigma$  で表すことができる。相溶度合いが大きい場合、最大膜厚の標準偏差  $\sigma$  は大きくなり、相溶度合いが小さい場合は、最大膜厚の標準偏差  $\sigma$  は小さくなる。

【0015】図 2 に示すように、実機内の光書き込みにおいて、表面保護層を有する感光体は、表層側から入射した光の一部が、フィラー微粒子により、散乱され、光量が低下する。前記最大膜厚の標準偏差  $\sigma$  が大きい場合、この散乱は、不均一となる。つまり、最大膜厚が大きい部位の透過光量は小さくなり、かつ最大膜厚が小さい部位の透過光量は大きくなる。このようにして、不均一となった光は、表面保護層を透過し、感光層に到達する。このように感光層に到達した光が不均一な場合、光量ムラとなり、電荷発生も不均一となる。つまり、最大膜厚の標準偏差  $\sigma$  が大きい場合、感光層に到達する光量は、不均一となりやすい。

【0016】図 3 に示すように、感光層で発生した電荷は表面保護層内を移動する。表面保護層内を移動する電荷は、フィラー微粒子により、トラップされ、残留電位となる。最大膜厚が大きい場合、感光層で発生し上層へ移動する電荷がトラップされやすくなり、最大膜厚が小さい場合は電荷がトラップされにくくなる。つまり最大膜厚の標準偏差  $\sigma$  が大きい場合、表面に到達する電荷は、不均一となりやすい。このような光散乱ムラや電荷トラップサイトムラにより、感光体表面に到達する電荷

10

20

30

40

50

が不均一となり、画像ムラとして顕在化される。また、図 4 に示すように、表面保護層を有する感光体を長期的に繰り返し使用した場合、表面保護層の最大膜厚が大きい部位は、摩耗速度が遅く、最大膜厚が小さい部位は、摩耗速度は速くなる。そのために最大膜厚の標準偏差  $\sigma$  が大きい場合、摩耗速度が不均一となりやすい。このような摩耗速度の不均一になることから、さらに画像ムラが顕在化しやすくなる。これらの問題に対して鋭意検討した結果、次のようなことが判明した。フィラー微粒子が分散されている表面保護層と感光層とが連続した層構造であり、かつ該表面保護層の平均最大膜厚  $D \mu m$  であって、最大膜厚の標準偏差  $\sigma$  が  $D$  の  $1/5$  以下であるとしたとき、種々の特性が良好になる。さらに最大膜厚の標準偏差  $\sigma$  が  $D$  の  $1/7$  以下であるとき、さらに良好になる。最大膜厚の標準偏差  $\sigma$  は、小さいことが好ましいが、 $\sigma = 0$  となった場合は、表面保護層と感光層は、不連続となっている。感光層上に表面保護層を設けたとき、表面保護層塗工液溶媒は、感光層樹脂を溶解、相溶し、連続した層構造を生成する。そして、その溶解、相溶度合いを小さくし、最大膜厚の標準偏差  $\sigma$  が  $D$  の  $1/5$  以下、さらには  $D$  の  $1/7$  以下となるように、塗工液、塗工条件、塗工環境などを制御する。

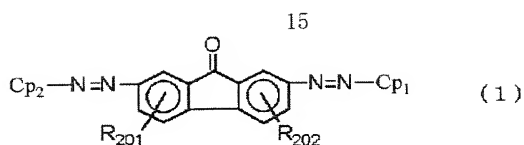
【0017】以下、本発明に用いられる電子写真感光体を図面により説明する。図 5 は、本発明の電子写真感光体の構成例を示す断面図であり、導電性支持体上に、電荷発生材料と電荷輸送材料を主成分とする単層感光層が設けられ、更に感光層表面に表面保護層が設けられてなる。図 6 は、本発明の電子写真感光体の別の構成例を示す断面図であり、導電性支持体上に、電荷発生材料を主成分とする電荷発生層と電荷輸送材料を主成分とする電荷輸送層とが積層された構成をとっており、更に電荷輸送層上に表面保護層が設けられてなる。図 7 は、本発明の電子写真感光体の別の構成例を示す断面図であり、導電性支持体上に、下引き層が設けられ、その上に電荷発生材料を主成分とする電荷発生層と電荷輸送材料を主成分とする電荷輸送層とが積層された構成をとっており、更に電荷輸送層上に表面保護層が設けられてなる。本発明の感光体は、導電性支持体上に少なくとも、感光層と表面保護層を有する構成のものであればよく、その他の層等が任意に組み合わせられていても構わない。

【0018】導電性支持体としては、体積抵抗  $10^{10} \Omega \cdot cm$  以下の導電性を示すもの、例えば、アルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、金、銀、白金などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物を、蒸着またはスパッタリングにより、フィルム状もしくは円筒状のプラスチック、紙に被覆したもの、あるいは、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレスなどの板およびそれらを、押し出し、引き抜きなどの工法で素管化後、切削、超仕上げ、研磨などの表面処理した管などを使用することができる。また、特開昭

52-36016 号公報に開示されたエンドレスニッケルベルト、エンドレスステンレスベルトも導電性支持体として用いることができる。この他、上記支持体上に導電性粉体を適当な結着樹脂に分散して塗工したもの、本発明の導電性支持体として用いることができる。この導電性粉体としては、カーボンプラック、アセチレンブラック、またアルミニウム、ニッケル、鉄、ニクロム、銅、亜鉛、銀などの金属粉、あるいは導電性酸化スズ、ITO などの金属酸化物粉体などがあげられる。また、同時に用いられる結着樹脂には、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂などの熱可塑性、熱硬化性樹脂または光硬化性樹脂があげられる。このような導電性層は、これらの導電性粉体と結着樹脂を適当な溶剤、例えば、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、メチルエチルケトン、トルエンなどに分散して塗布することにより設けることができる。さらに、適当な円筒基体上にポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、塩化ゴム、テフロン（登録商標）などの素材に前記導電性粉体を含有させた熱収縮チューブによって導電性層を設けてなるものも、本発明の導電性支持体として良好に用いることができる。

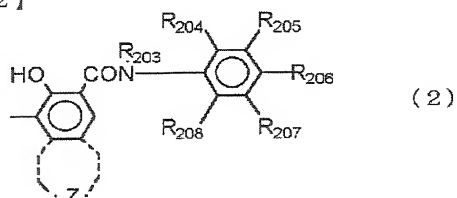
【0019】次に感光層について説明する。感光層は単層でも積層でもよいが、説明の都合上、先ず電荷発生層と電荷輸送層とで構成される場合から述べる。電荷発生層は、電荷発生物質を主成分とする層である。電荷発生層には、公知の電荷発生物質を用いることが可能であり、その代表として、モノアゾ顔料、ジスアゾ顔料、トリスアゾ顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、キナクリドン系顔料、キノロン系縮合多環化合物、スクアリック酸系染料、他のフタロシアニン系顔料、ナフタロシアニン系顔料、アズレニウム塩系染料等が挙げられ用いられる。これら電荷発生物質は単独でも、2 種以上混合してもかまわない。本発明では、特に、アゾ顔料および/またはフタロシアニン顔料が有効に用いられる。特に下記構造式 (1) で表されるアゾ顔料、およびチタニルフタロシアニン（特に  $CuK\alpha$  の特性 X 線（波長  $1.54 \text{ \AA}$ ）に対するブラッグ角  $2\theta$  の回折ピーク（ $\pm 0.2^\circ$ ）として、少なくとも  $27.2^\circ$  に最大回折ピークを有するチタニルフタロシアニン）が有効に使用できる。

【化 1】



式中、 $Cp_1$ 、 $Cp_2$ はカップラー残基を表し、同一でも異なっても良い。 $R_{201}$ 、 $R_{202}$ はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基のいずれかを表し、同一でも異なっても良い。また $Cp_1$ 、 $Cp_2$ は下記(2)式で表される。

【化2】



式中、 $R_{203}$ は、水素原子、メチル基、エチル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基を表す。 $R_{204}$ 、 $R_{205}$ 、 $R_{206}$ 、 $R_{207}$ 、 $R_{208}$ はそれぞれ、水素原子、ニトロ基、シアノ基、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、トリフルオロメチル基、メチル基、エチル基などのアルキル基、メトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、水酸基を表し、 $Z$ は置換もしくは無置換の芳香族炭素環または置換もしくは無置換の芳香族複素環を構成するのに必要な原子群を表す。

【0020】電荷発生層は、必要に応じて結着樹脂とともに適当な溶剤中にボールミル、アトライター、サンドミル、超音波などを用いて分散し、これを導電性支持体上に塗布し、乾燥することにより形成される。必要に応じて電荷発生層に用いられる結着樹脂としては、ポリアミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネート、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミド、ポリビニルベンザール、ポリエステル、フェノキシ樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリフェニレンオキシド、ポリアミド、ポリビニルピリジン、セルロース系樹脂、カゼイン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。結着樹脂の量は、電荷発生物質100重量部に対し0~500重量部、好ましくは10~300重量部が適当である。ここで用いられる溶剤としては、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルセルソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル、ジクロロメタン、ジクロロエタン、モノクロロベンゼン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、リグロイン等が挙げられるが、特にケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒が良好に使用される。塗布液の塗工

10

20

30

40

50

法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビートコート、ノズルコート、スピナーコート、リングコート等の方法を用いることができる。電荷発生層の膜厚は、0.01~5 $\mu$ m程度が適当であり、好ましくは0.1~2 $\mu$ mである。

【0021】電荷輸送層は、電荷輸送物質および結着樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを電荷発生層上に塗布、乾燥することにより形成できる。また、必要により可塑剤、レベリング剤、酸化防止剤等を添加することもできる。電荷輸送物質には、正孔輸送物質と電子輸送物質とがある。電荷輸送物質としては、例えばクロルアニル、ブロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、2,4,7-トリニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレノン、2,4,5,7-テトラニトロキサントン、2,4,8-トリニトロチオキサントン、2,6,8-トリニトロ-4H-インデノ[1,2-b]チオフェン-4-オン、1,3,7-トリニトロジベンゾチオフェン-5,5-ジオキサイド、ベンゾキノ誘導体等の電子受容性物質が挙げられる。正孔輸送物質としては、ポリ-N-ビニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリ-N-カルバゾリルエチルグルタメートおよびその誘導体、ピレン-ホルムアルデヒド縮合物およびその誘導体、ポリビニルピレン、ポリビニルフェナントレン、ポリシラン、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、モノアリールアミン誘導体、ジアリールアミン誘導体、トリアリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、 $\alpha$ -フェニルスチルベン誘導体、ベンジジン誘導体、ジアリールメタン誘導体、トリアリールメタン誘導体、9-スチリルアントラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、ジビニルベンゼン誘導体、ヒドラゾン誘導体、インデン誘導体、ブタジエン誘導体、ビレン誘導体等、ビススチルベン誘導体、エナミン誘導体等その他公知の材料が挙げられる。これらの電荷輸送物質は単独、または2種以上混合して用いられる。結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアレート、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂が挙げられる。電荷輸送物質の量は、結着樹脂100重量部に対し、20~300重量部、好ましくは40~150重量部が適当である。また、電荷輸送層の膜厚は解像度・応答性の点から、25 $\mu$ m以下とすることが好ましい。下

限值に関しては、使用するシステム（特に帯電電位等）に異なるが、 $5\mu\text{m}$ 以上が好ましい。ここで用いられる溶剤としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、ジクロロメタン、モノクロロベンゼン、ジクロロエタン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトンなどが用いられる。

【0022】本発明の感光体の場合、その電荷輸送層中に可塑剤やレベリング剤を添加してもよい。可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど一般の樹脂の可塑剤として使用されているものがそのまま使用でき、その使用量は、結着樹脂に対して0～30重量%程度が適当である。レベリング剤としては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイルなどのシリコンオイル類や、側鎖にパーフルオロアルキル基を有するポリマーあるいは、オリゴマーが使用され、その使用量は結着樹脂に対して、0～1重量%が適当である。

【0023】次に、感光層が単層構成の場合について述べる。上述した電荷発生物質を結着樹脂中に分散した感光体が使用できる。単層感光層は、電荷発生物質および電荷輸送物質および結着樹脂を適当な溶剤に溶解ないし分散し、これを塗布、乾燥することによって形成できる。さらに、この感光層には上述した電荷輸送材料を添加した機能分離タイプとしても良く、良好に使用できる。また、必要により、可塑剤やレベリング剤、酸化防止剤等を添加することもできる。結着樹脂としては、先に電荷輸送層で挙げた結着樹脂をそのまま用いるほか、に、電荷発生層35で挙げた結着樹脂を混合して用いてもよい。結着樹脂100重量部に対する電荷発生物質の量は5～40重量部が好ましく、電荷輸送物質の量は0～190重量部が好ましくさらに好ましくは50～150重量部である。単層感光層は、電荷発生物質、結着樹脂を必要ならば電荷輸送物質とともにテトラヒドロフラン、ジオキサン、ジクロロエタン、シクロヘキサノン等の溶媒を用いて分散機等で分散した塗工液を、浸漬塗工法やスプレーコート、ビードコートなどで塗工して形成できる。単層感光層の膜厚は、5～25 $\mu\text{m}$ 程度が適当である。

【0024】本発明の感光体においては、導電性支持体と感光層との間に下引き層を設けることができる。下引き層は一般には樹脂を主成分とするが、これらの樹脂はその上に感光層を溶剤で塗布することを考えると、一般の有機溶剤に対して耐溶剤性の高い樹脂であることが望ましい。このような樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキッドメラミン樹脂、エポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化型樹脂等が挙げられる。また、下引き層にはモアレ防止、残留電位の低減

等のために、酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で例示できる金属酸化物の微粉末顔料を加えてもよい。この下引き層は前述の感光層の如く適当な溶媒、塗工法を用いて形成することができる。更に本発明では、下引き層として、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、クロムカップリング剤等を使用することもできる。この他、下引き層には、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を陽極酸化にて設けたものや、ポリパラキシリレン（パリレン）等の有機物や $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ITO}$ 、 $\text{CeO}_2$ 等の無機物を真空薄膜作成法にて設けたものも良好に使用できる。このほかにも公知のものを用いることができる。下引き層の膜厚は0～5 $\mu\text{m}$ が適当である。本発明の感光体においては、感光体の機械的耐久性を向上させることを目的として、表面保護層を感光層の上に設ける。表面保護層に使用されるバインダー樹脂としては、ABS樹脂、ACS樹脂、オレフィンビニルモノマー共重合体、塩素化ポリエーテル、アリル樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド、ポリアクリレート、ポリアリルスルホン、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ポリメチルペンテン、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリスチレン、AS樹脂、ブタジエンスチレン共重合体、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エポキシ樹脂等の樹脂が挙げられる。中でも、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂が有効に使用される。これらのバインダーは、単独または2種以上の混合物として用いることが出来る。また、感光体の表面保護層にはその他、耐摩耗性を向上する目的で有機系及び無機系のフィラーが添加される。有機系フィラーとしては、ポリテトラフルオロエチレンのようなフッ素樹脂粉末、シリコン樹脂粉末、カーボン粉末等が挙げられ、無機系フィラー材料としては、銅、スズ、アルミニウム、インジウムなどの金属粉末、酸化珪素、シリカ、酸化錫、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化インジウム、酸化アンチモン、酸化ビスマス、アンチモンをドーブした酸化錫、錫をドーブした酸化インジウム等の金属酸化物、チタン酸カリウムなどの無機材料が挙げられる。特に、フィラーの硬度の点からは、この中でも無機材料を用いることが有利である。特に金属酸化物が良好であり、さらには、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化チタン等が有効に使用できる。

【0025】フィラーの平均一次粒径は、0.01～0.5 $\mu\text{m}$ であることが表面保護層の光透過率や耐摩耗性の点から好ましい。フィラーの平均一次粒径が0.01 $\mu\text{m}$ 以下の場合、耐摩耗性の低下、分散性の低下等を引き起こし、0.5 $\mu\text{m}$ 以上の場合には、分散液中においてフィラーの沈降性が促進されたり、トナーのフィルミングが発生したりする可能性がある。表面保護層中のフィラー濃度は、高いほど耐摩耗性が高いので良好であるが、高すぎる場合には残留電位の上昇、保護層の書き込み光透過率が低下し、副作用を生じる場合がある。

従って、概ね全固形分に対して、50重量%以下、好ましくは30重量%以下である。その下限値は、通常、5重量%である。また、これらのフィラーは少なくとも一種の表面処理剤で表面処理させることが可能であり、そうすることがフィラーの分散性の面から好ましい。フィラーの分散性の低下は残留電位の上昇だけでなく、塗膜の透明性の低下や塗膜欠陥の発生、さらには耐摩耗性の低下をも引き起こすため、高耐久化あるいは高画質化を妨げる大きな問題に発展する可能性がある。表面処理剤としては、従来用いられている表面処理剤を使用することができ、フィラーの絶縁性を維持できる表面処理剤が好ましい。例えば、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミネート系カップリング剤、高級脂肪酸等、あるいはこれらとシランカップリング剤との混合処理や、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、シリコン、ステアリン酸アルミニウム等、あるいはそれらの混合処理がフィラーの分散性及び画像ボケの点からより好ましい。シランカップリング剤による処理は、画像ボケの影響が強くなるが、上記の表面処理剤とシランカップリング剤との混合処理を施すことによりその影響を抑制できる場合がある。表面処理量については、用いるフィラーの平均一次粒径によって異なるが、3~30wt%が適しており、5~20wt%がより好ましい。表面処理量がこれよりも少ないとフィラーの分散効果が得られず、また多すぎると残留電位の著しい上昇を引き起こす。これらフィラー材料は単独もしくは2種類以上混合して用いられる。

【0026】尚、平均最大膜厚Dは、1.0~8.0  $\mu m$ の範囲であることが好ましい。長期的に繰り返し使用される感光体は、機械的に耐久性が高く、摩耗しにくいものとする。しかし実機内における、帯電部材などから、オゾン及び $NO_x$ ガスなどが発生し、感光体の表面に付着する。これらの付着物が存在すると、画像流れが発生する。この画像流れを防止するためには、感光層をある一定速度以上に摩耗する必要がある。そのためには、長期的な繰り返し使用を考慮した場合、表面保護層は少なくとも1.0  $\mu m$ 以上の膜厚であることが好ましい。また表面保護層膜厚が8.0  $\mu m$ よりも大きい場合は、残留電位上昇や微細ドット再現性の低下が考えられる。これらフィラー材料は、適当な分散機を用いることにより分散できる。また、分散液中でのフィラーの平均粒径は、1  $\mu m$ 以下、好ましくは0.5  $\mu m$ 以下にあること表面層の透過率の点から好ましい。これらのフィラーは、表面保護層中に分散されている。

【0027】本発明における表面保護層と感光層とは、前記図1a、図1bに示したような連続した層構造である。本発明の感光体は、表面保護層の平均最大膜厚D ( $\mu m$ ) としたとき、最大膜厚の標準偏差 $\sigma$ が、Dの1/5以下である場合に有効である。さらには、最大膜厚の標準偏差 $\sigma$ が、Dの1/7以下であるとき、さらに良

好となる。最大膜厚の標準偏差 $\sigma$ は、小さいものが好ましい。しかし最大膜厚の標準偏差 $\sigma$ が0となる場合は、感光層樹脂と表面保護層樹脂は不連続である。これらの平均最大膜厚D及び最大膜厚の標準偏差 $\sigma$ は、前述のように感光体の画像領域部から、選ばれた視野により求められる。

【0028】感光層上に表面保護層を設ける方法としては、浸漬塗工方法、リングコート法、スプレー塗工方法など用いられる。このうち一般的な表面保護層の製膜方法としては、微小開口部を有するノズルより塗料を吐出し、霧化することにより生成した微小液滴を感光層上に付着させて塗膜を形成するスプレー塗工方法が用いられる。

【0029】次にこのスプレー塗工方法について詳細に説明する。感光層樹脂を溶解しない溶媒を含有する表面保護層塗工液を用いて、スプレー塗工を行った場合、感光層と表面保護層とは相溶しない。感光層と表面保護層とが相溶しない場合、感光層と表面保護層とは不連続な層構造となり、上層と下層の間に明確な界面が形成される。このように感光層と表面保護層とが不連続な層構造となった場合、初期的な画像特性としては良好であるが、長期的使用における機械的耐久性及び電気的安定性が劣化する。そのために表面保護層用塗工液に用いられている塗工溶媒は、少なくとも感光層樹脂に対して溶解性を有する必要がある。感光層樹脂を溶解する表面保護層塗工液を用いて、スプレー塗工を行った場合、感光層と表面保護層とが相溶する。感光層と表面保護層とが相溶した場合、感光層と表面保護層とは連続した層構造となる。このように感光層と表面保護層とが連続した層構造となった場合、長期的使用における機械的耐久性及び電気的安定性が良好となる。しかし、この塗工の際に感光層を必要以上に溶解した場合は、画像特性の劣化が発生する。以上のようなことから、本発明の感光体は、感光層樹脂を溶解する表面保護層塗工液を用いて、スプレー塗工を行い、感光層と表面保護層を相溶させ、感光層と表面保護層とを連続した層構造とする。そして、この相溶の程度を本発明で規定した範囲内のものとした場合、長期的使用における機械的耐久性及び電気的安定性が良好となり、さらには、画像特性が非常に良好となる。このような表面保護層と感光層の溶解及び相溶状態の制御は、塗工時に感光層上に付着した塗工液中の溶媒がある一定の含有量になるまでにかかる時間が影響を与える。つまり付着したときの塗工液量やその塗工液溶媒の揮発速度が重要となる。感光層表面に付着した塗工液溶媒が揮発しにくい場合、表面保護層膜中の溶媒が感光層を溶解しやすくなる。本発明の感光体は、この塗工液溶媒の膜中での揮発状態を、塗工液条件（溶媒種、固形分濃度等）、スプレー塗工条件（吐出量、吐出圧、ガン送り速度、塗工回数等）、塗工環境（温度、排気エア流量等）などにより制御が可能である。



【0030】次に本発明の感光体の良好な作製方法について説明する。本発明の電子写真感光体における表面保護層の形成方法を好ましく行うには、該感光層表面に樹脂とフィラーと溶媒とからなる塗工液をスプレー塗工する。この場合、塗工液としては、その溶媒が該感光層表面部に存在する樹脂に対して溶解性を有するものを用いる。スプレー塗工条件は下記式(1)を満足するものを選定する。

【数3】

$$1.2 < A/B < 2.0 \quad (1)$$

(前記式中、Aは該塗工液を基体表面に塗布後60分間放置したときに得られる表面保護層塗膜重量を示し、Bは完全乾燥後の表面保護層塗膜重量を示す)ここで完全乾燥とは、加熱により乾燥し、表面保護層中の残留溶媒量が1000ppm以下にすることである。

【0031】次に、表面保護層塗工液を固体表面にスプレー塗工し、塗工後60分間放置時の表面保護層重量A及び完全乾燥後重量Bについて説明する。まず、素管の塗工前の重量(G1)を測定し、その後、素管表面に塗工液をスプレー塗工して表面保護層を製膜する。そしてその製膜環境で、60分間放置し、その後の重量(G2)を測定する。そして、加熱完全乾燥後の感光体の重量(G3)を測定する。この時のG1とG2の差をAとし、G1とG3の差をBとする。A/B値が1.2以下の場合、表面保護層塗工時にスプレーの霧化状態が、不安定となる。このような膜条件を用いる場合、霧化中で、塗工液の一部が固形化する場合がある。その固形化したものが、塗工中に、感光層表面に付着する。そしてこの異物が感光体の異常画像の原因となる。前記A/B値が2.0以上の場合、塗工液による感光層の溶解が過度に進行しやすくなる。A/B値が2.0以上の塗工液を用いた場合、最大膜厚の標準偏差σが、大きくなる。標準偏差σが最大膜厚の1/5よりも大きくなった場合、前述のように種々の感光体特性が劣化する。以上のようなことからA/B値を、1.2より大きく2.0未満とすることにより、感光体を得ることができる。最大膜厚の標準偏差σは、本発明で規定した範囲内となり、良好な感光体特性を示す感光体を得ることができる。

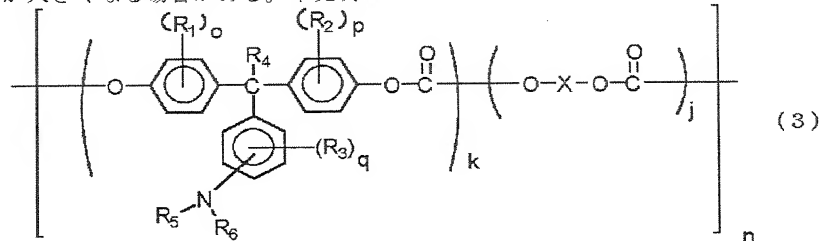
【0032】次にスプレー塗工で用いる表面保護層塗工液について説明する。表面保護層塗工液の溶媒としては、感光層樹脂を溶解し、かつ表面保護層樹脂を溶解するものが用いられる。この溶媒は、単独もしくは混合して用いられる。揮発性の高い溶媒を用いた場合は、霧化状態で、塗工液中の一部が固形化し、感光層表層に付着し、膜欠陥となる場合がある。揮発性の低い溶媒を用いた場合は、感光層表面を溶解しやすくなるため、最大膜厚の標準偏差σが大きくなる可能性がある。このようなことから、一般的には、揮発性の高い溶媒と低い溶媒を混合して用いる方法が挙げられる。好ましくは、50℃以上80℃以下の沸点を持つ有機溶剤と130℃以上1

60℃以下の沸点を持つ有機溶剤を混合した塗工液であることが好ましい。このような混合溶媒を用いることにより、表面保護層と感光層の相溶状態が、容易に制御が出来る。80℃未満の沸点をもつ有機溶剤のみを使用した場合は、A/B値が、1.2より小さくなり、前記諸問題が発生しやすくなる。80℃以上の沸点をもつ有機溶剤のみを使用した場合、表面保護層塗工液が、塗布後、指触乾燥時に、基体表面で垂れやすくなり、異常構造が発生しやすくなる。特に130℃以上の沸点をもつ有機溶剤のみを使用した場合は、前記異常構造の発生に加えて、A/B値が2.0より大きくなり、前記諸問題が発生しやすくなる。

【0033】50℃以上80℃以下の沸点を持つ有機溶剤として、テトラヒドロフラン、ジオキソランが用いられ、130℃以上160℃以下の沸点を持つ有機溶剤として、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、アニソールが用いることが好ましい。50℃以上80℃以下の沸点を持つ有機溶剤と130℃以上160℃以下の沸点を持つ有機溶剤を混合した塗工液を用いて表面保護層を製膜した場合、指触乾燥後、加熱乾燥を行う必要がある。この加熱乾燥条件により、感光体特性が大きく変化する。加熱乾燥条件としては、乾燥温度130℃以上160℃以下で有ることが好ましく、乾燥時間10分以上60分以下で有ることが好ましい。乾燥温度が低い場合、もしくは、乾燥時間が短い場合、乾燥後の表面保護層中の残留溶媒量が多くなる。表面保護層中の残留溶媒量が多い場合、初期において、露光部電位が高くなる。また経時のにおいて、電位変動が大きく、画質安定性の点で問題となる。また乾燥温度が高い場合、もしくは、乾燥時間が長い場合、電荷発生層の顔料の結晶化度、結晶系が変化したり、CTL中の低分子成分(酸化防止剤、可塑剤等)が膜中から脱離する可能性がある。このような変化により、初期及び経時の感度特性の劣化や帯電性低下を引き起こす。また、50℃以上80℃以下の沸点を持つ有機溶剤と130℃以上160℃以下の沸点を持つ有機溶剤を混合した塗工液を用いた場合の指触乾燥条件は、表面保護層塗工液を塗布後、スプレー塗工機中において、塗工時と同じドラム回転状態で、5分以上放置することが好ましい。表面保護層塗工液の固形分濃度によっても、膜質制御が可能となる。固形分濃度が小さい場合、感光層表面に付着した塗工液が乾燥しにくく、感光層表面を溶解しやすくなるため、平均最大膜厚Dの標準偏差σが大きくなる傾向がある。固形分濃度が大きい場合は、霧化状態で、塗工液中の固形分の一部が固形化し、感光層表層に付着し、膜欠陥となる可能性がある。表面保護層塗工液の固形分濃度は、3.0~6.0wt%が好ましい。

【0034】次にスプレー塗工条件について説明する。このスプレー塗工条件は、塗工液条件及びスプレーガン種によっても異なる。以下の説明は、一般的な例を示

す。スプレーガンの口径としては、0.5～0.8mmが好ましい。この範囲より、はずれる口径は、大きくとも、小さくとも、スプレー霧化状態を制御することが難しく、膜質に対しても影響を与える場合がある。吐出量は、5～25cc/minが好ましい。吐出量が少ない場合は、塗工速度が遅くなり、生産性が落ちる場合がある。また吐出量が多い場合には、前記の最大膜厚の標準偏差 $\sigma$ が大きくなる場合がある。また液量が多く、製膜中に感光体表面で、液がたれ、異常構造になる場合がある。吐出圧は、1.0～3.0kg/cm<sup>2</sup>が好ましい。吐出圧が小さい場合、霧化状態で、液滴が均一に微小化されず、感光層表面で、異常構造になる場合がある。吐出圧が大きい場合、微小化された液滴が、感光体で跳ね返り、膜の形成効率が低下したり、異常構造が発生する場合がある。感光体回転数は、120～640r.p.m.が好ましい。ガン送り速度は、5～40mm/secが好ましい。これらの条件バランスが崩れた場合、感光体表面で、スパイラル状の異常構造等が発生する場合がある。ガンー感光体距離は、3～15cmが好ましい。ガンー感光体距離が近い場合には、安定した霧化状態部分で成膜できないため、異常構造が発生しやすい。ガンー感光体距離が遠い場合には、吐出された液の感光体上への付着効率が低下する場合がある。ガン送り一回あたりの塗工膜厚は、0.5～2.0 $\mu$ mの範囲であることが好ましい。ガン送り一回あたりの塗工膜厚とは、表面保護層を塗工し、加熱乾燥後の表面保護層膜厚を、塗工回数（ガンを送った回数）で割った値である。ガン送り一回あたりの塗工膜厚0.5 $\mu$ m未満の場合は、他のスプレー条件の制御が難しく、かつ生産性が落ちる。ガン送り一回あたりの塗工膜厚2.0 $\mu$ mを越える場合は、一度に付着する塗工液が多くなり、前記の最大膜厚の標準偏差 $\sigma$ が大きくなる場合がある。本発明の\*



【0037】式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>はそれぞれ独立して置換もしくは無置換のアルキル基又はハロゲン原子、R<sub>4</sub>は水素原子又は置換もしくは無置換のアルキル基、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>は置換もしくは無置換のアリール基、o、p、qはそれぞれ独立して0～4の整数、k、jは組成を表し、0.1≤k≤1、0≤j≤0.9、nは繰返し単位数を表し5～5000の整数である。Xは脂肪族の2価基、環状脂肪族の2価基、または下記一般式（I）又は（II）で表される2価基を表す。

【0038】

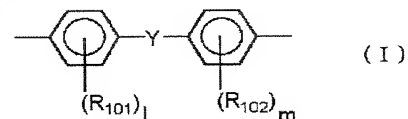
\* 表面保護層の形成方法は、上記した個々の条件が、お互い複雑に影響を与える。そのために、わずかな条件変更でも、その条件以外のすべての因子が変化する可能性がある。本発明の表面保護層の形成条件としては、スプレーの霧化状況、感光体の表面形状、膜中のフィラー状態、吐出液の付着効率等を目安として、個々の条件をバランスよく、設定する必要がある。

【0035】スプレーを用いた塗工条件としては、前記A/B値が、本発明で規定した範囲を満足するように、設定することが好ましい。表面保護層の形成方法は、スプレー塗工方法に限定されるものではなく、本発明の膜状態を達成できる塗工方法であればよい。表面保護層は、残留電位低減、応答性改良のため、電荷輸送物質を含有しても良い。電荷輸送物質は、電荷輸送層の説明のところに記載した材料を用いることができる。電荷輸送物質として、低分子電荷輸送物質を用いる場合には、表面保護層中における濃度傾斜を有しても構わない。耐摩耗性向上のため、表面側を低濃度にすることは有効な手段である。また、表面保護層には電荷輸送物質としての機能とバインダー樹脂の機能を持った高分子電荷輸送物質も良好に使用される。これら高分子電荷輸送物質から構成される表面保護層は耐摩耗性に優れたものである。高分子電荷輸送物質としては、公知の材料が使用できるが、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエーテルの中から選ばれる少なくとも一つの重合体であることが好ましい。特に、トリアリールアミン構造を主鎖および/または側鎖に含むポリカーボネートが好ましい。中でも、下記式（3）～（12）で表される高分子電荷輸送物質が良好に用いられる。

【0036】

【化3】

【化4】



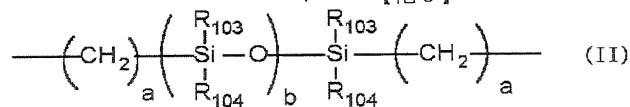
式中、R<sub>101</sub>、R<sub>102</sub>は各々独立して置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基またはハロゲン原子を表す。l、mは0～4の整数、Yは単結合、炭素原子数1～12の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、 $\text{---O---}$ 、 $\text{---S---}$ 、 $\text{---SO---}$ 、 $\text{---SO}_2\text{---}$ 、 $\text{---CO---}$ 、 $\text{---CO---}$



—O—Z—O—CO— (式中Zは脂肪族の2価基を表す。)

\* 【0039】

\* 【化5】

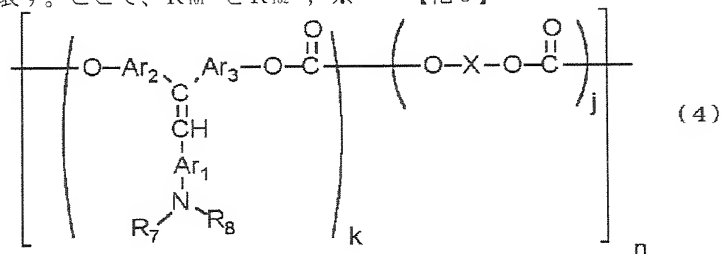


(式中、aは1～20の整数、bは1～2000の整数、 $\text{R}_{103}$ 、 $\text{R}_{104}$ は置換または無置換のアルキル基又はアリール基を表す。)をす。ここで、 $\text{R}_{101}$ と $\text{R}_{102}$ 、※

※  $\text{R}_{103}$ と $\text{R}_{104}$ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

【0040】

【化6】



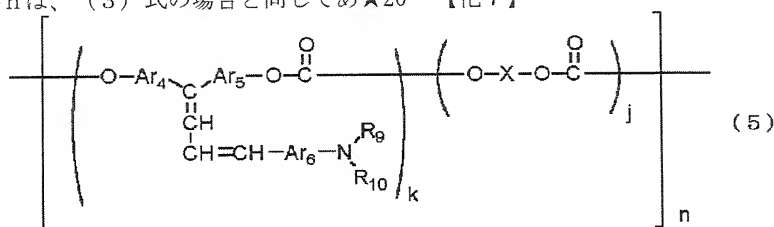
式中、 $\text{R}_7$ 、 $\text{R}_8$ は置換もしくは無置換のアリール基、A ★る。

$\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$ 、 $\text{Ar}_3$ は同一又は異なるアリレン基を表

【0041】

す。X、k、jおよびnは、(3)式の場合と同じであ★20

【化7】



式中、 $\text{R}_9$ 、 $\text{R}_{10}$ は置換もしくは無置換のアリール基、

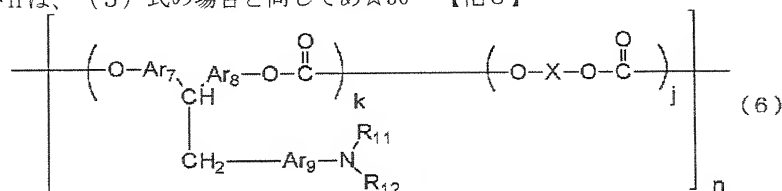
☆る。

$\text{Ar}_4$ 、 $\text{Ar}_5$ 、 $\text{Ar}_6$ は同一又は異なるアリレン基を表

【0042】

す。X、k、jおよびnは、(3)式の場合と同じであ☆30

【化8】



式中、 $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$ は置換もしくは無置換のアリール基、

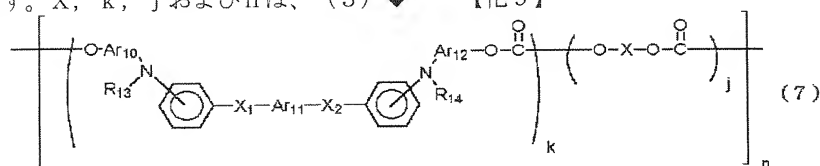
◆式の場合と同じである。

$\text{Ar}_7$ 、 $\text{Ar}_8$ 、 $\text{Ar}_9$ は同一又は異なるアリレン基、p

【0043】

は1～5の整数を表す。X、k、jおよびnは、(3) ◆

【化9】



式中、 $\text{R}_{13}$ 、 $\text{R}_{14}$ は置換もしくは無置換のアリール基、

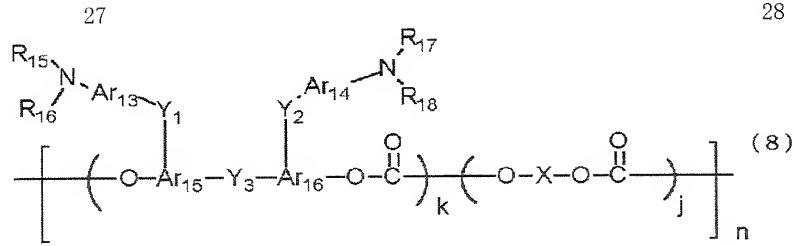
nは、(3)式の場合と同じである。

$\text{Ar}_{10}$ 、 $\text{Ar}_{11}$ 、 $\text{Ar}_{12}$ は同一又は異なるアリレン基、

【0044】

$\text{X}_1$ 、 $\text{X}_2$ は置換もしくは無置換のエチレン基、又は置換もしくは無置換のビニレン基を表す。X、k、jおよび

【化10】

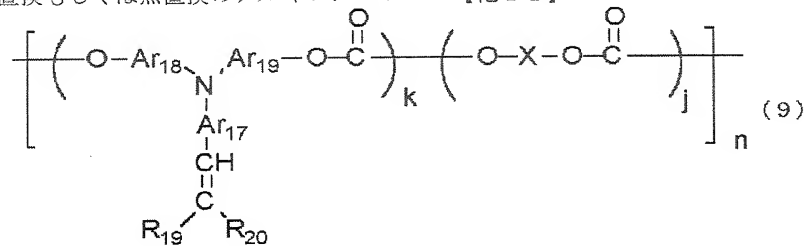


式中、 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$  は置換もしくは無置換のアリール基、 $\text{Ar}_{13}$ 、 $\text{Ar}_{14}$ 、 $\text{Ar}_{15}$ 、 $\text{Ar}_{16}$  は同一又は異なるアリレン基、 $\text{Y}_1$ 、 $\text{Y}_2$ 、 $\text{Y}_3$  は単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエ\*

\* エテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表し同一であっても異なってもよい。 $\text{X}$ 、 $k$ 、 $j$  および  $n$  は、(3) 式の場合と同じである。

【0045】

【化11】

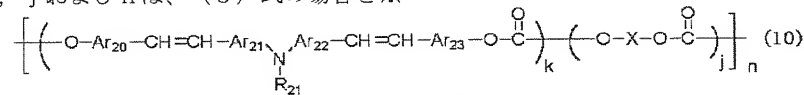


式中、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$  は水素原子、置換もしくは無置換のアリール基を表し、 $R_{19}$  と  $R_{20}$  は環を形成していてもよい。 $\text{Ar}_{17}$ 、 $\text{Ar}_{18}$ 、 $\text{Ar}_{19}$  は同一、又は異なるアリレン基を表す。 $\text{X}$ 、 $k$ 、 $j$  および  $n$  は、(3) 式の場合と※

※ 同じである。

【0046】

【化12】

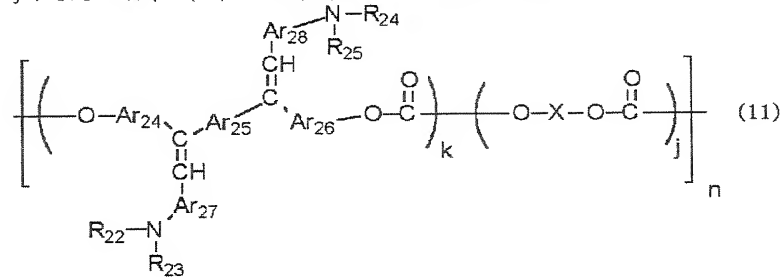


式中、 $R_{21}$  は置換もしくは無置換のアリール基、 $\text{Ar}_{20}$ 、 $\text{Ar}_{21}$ 、 $\text{Ar}_{22}$ 、 $\text{Ar}_{23}$  は同一又は異なるアリレン基を表す。 $\text{X}$ 、 $k$ 、 $j$  および  $n$  は、(3) 式の場合と★

★ 同じである。

【0047】

【化13】

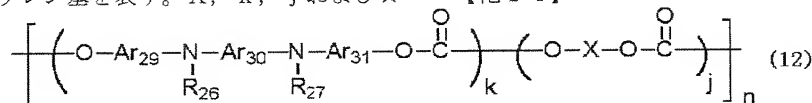


式中、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $R_{25}$  は置換もしくは無置換のアリール基、 $\text{Ar}_{24}$ 、 $\text{Ar}_{25}$ 、 $\text{Ar}_{26}$ 、 $\text{Ar}_{27}$ 、 $\text{Ar}_{28}$  は同一又は異なるアリレン基を表す。 $\text{X}$ 、 $k$ 、 $j$  および☆

40 ☆  $n$  は、(3) 式の場合と同じである。

【0048】

【化14】



式中、 $R_{26}$ 、 $R_{27}$  は置換もしくは無置換のアリール基、 $\text{Ar}_{29}$ 、 $\text{Ar}_{30}$ 、 $\text{Ar}_{31}$  は同一又は異なるアリレン基を表す。 $\text{X}$ 、 $k$ 、 $j$  および  $n$  は、(3) 式の場合と同じである。

【0049】また、本発明においては、耐環境性の改善のため、とりわけ、感度低下、残留電位の上昇を防止する目的で、各層に酸化防止剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、低分子電荷輸送物質およびレベリング剤を添加す

ることが出来る。また塗工液中のフィラー分散性向上のために分散安定剤を添加することができる。これらの化合物の代表的な材料を以下に記す。各層に添加できる酸化防止剤として、例えば下記のもの挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0050】(a) フェノール系化合物

2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール、*n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス-(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス-(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ビス[3, 3'-ビス(4'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチルフェニル)ブチリックアシッド]クリコールエステル、トコフェロール類など。

(b) パラフェニレンジアミン類

*N*-フェニル-*N'*-イソプロピル-*p*-フェニレンジアミン、*N*, *N'*-ジ-*sec*-ブチル-*p*-フェニレンジアミン、*N*-フェニル-*N*-*sec*-ブチル-*p*-フェニレンジアミン、*N*, *N'*-ジ-イソプロピル-*p*-フェニレンジアミン、*N*, *N'*-ジメチル-*N*, *N'*-ジ-*t*-ブチル-*p*-フェニレンジアミンなど。

(c) ハイドロキノン類

2, 5-ジ-*t*-オクチルハイドロキノン、2, 6-ジドデシルハイドロキノン、2-ドデシルハイドロキノン、2-ドデシル-5-クロロハイドロキノン、2-*t*-オクチル-5-メチルハイドロキノン、2-(2-オクタデセニル)-5-メチルハイドロキノンなど。

(d) 有機硫黄化合物類

ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジテトラデシル-3, 3'-チオジプロピオネートなど。

(e) 有機燐化合物類

トリフェニルホスフィン、トリ(ノニルフェニル)ホスフィン、トリ(ジノニルフェニル)ホスフィン、トリクレジルホスフィン、トリ(2, 4-ジブチルフェノキシ)ホスフィンなど。

【0051】各層に添加できる可塑剤として、例えば下記のもの挙げられるがこれらに限定されるものではない。

(a) リン酸エステル系可塑剤

リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニル、リン酸トリクロルエチル、リン酸クレジルジフェニル、リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニルなど。

(b) フタル酸エステル系可塑剤

フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソオクチル、フタル酸ジ-*n*-オクチル、フタル酸ジノニル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ジウンデシル、フタル酸ジトリデシル、フタル酸ジシクロヘキシル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ブチラウリル、フタル酸メチルオレイル、フタル酸オクチルデシル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジオクチルなど。

(c) 芳香族カルボン酸エステル系可塑剤

トリメリット酸トリオクチル、トリメリット酸トリ-*n*-オクチル、オキシ安息香酸オクチルなど。

(d) 脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤

アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ-*n*-ヘキシル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、アジピン酸ジ-*n*-オクチル、アジピン酸-*n*-オクチル-*n*-デシル、アジピン酸ジイソデシル、アジピン酸ジカプリル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジメチル、セバシン酸ジエチル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジ-*n*-オクチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジ-2-エトキシエチル、コハク酸ジオクチル、コハク酸ジイソデシル、テトラヒドロフタル酸ジオクチル、テトラヒドロフタル酸ジ-*n*-オクチルなど。

(e) 脂肪酸エステル誘導体

オレイン酸ブチル、グリセリンモノオレイン酸エステル、アセチルリシノール酸メチル、ペンタエリスリトールエステル、ジペンタエリスリトールヘキサエステル、トリアセチン、トリブチリンなど。

【0052】(f) オキシ酸エステル系可塑剤

アセチルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸ブチル、ブチルフタリルブチルグリコレート、アセチルクエン酸トリブチルなど。

(g) エポキシ可塑剤

エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシステアリン酸デシル、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシステアリン酸ベンジル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジデシルなど。

(h) 二価アルコールエステル系可塑剤

ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチラートなど。

(i) 含塩素可塑剤

塩素化パラフィン、塩素化ジフェニル、塩素化脂肪酸メ

チル、メトキシ塩素化脂肪酸メチルなど。

(j) ポリエステル系可塑剤

ポリプロピレンアジベート、ポリプロピレンセバケート、ポリエステル、アセチル化ポリエステルなど。

(k) スルホン酸誘導体

p-トルエンスルホンアミド、o-トルエンスルホンアミド、p-トルエンスルホンエチルアミド、o-トルエンスルホンエチルアミド、トルエンスルホン-N-エチルアミド、p-トルエンスルホン-N-シクロヘキシルアミドなど。

(l) クエン酸誘導体

クエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリエチル、クエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリ-2-エチルヘキシル、アセチルクエン酸-n-オクチルデシルなど。

(m) その他

ターフェニル、部分水添ターフェニル、ショウノウ、2-ニトロジフェニル、ジノニルナフタリン、アビエチン酸メチルなど。

【0053】各層に添加できる滑剤としては、例えば下記のもの挙げられるがこれらに限定されるものではない。

(a) 炭化水素系化合物

流動パラフィン、パラフィンワックス、マイクロワックス、低重合ポリエチレンなど。

(b) 脂肪酸系化合物

ラウリン酸、ミリスチン酸、パルチミン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸など。

(c) 脂肪酸アミド系化合物

ステアリルアミド、パルミチルアミド、オレインアミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミドなど。

(d) エステル系化合物

脂肪酸の低級アルコールエステル、脂肪酸の多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステルなど。

(e) アルコール系化合物

セチルアルコール、ステアリルアルコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリグリセロールなど。

(f) 金属石けん

ステアリン酸鉛、ステアリン酸カドミウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウムなど。

(g) 天然ワックス

カルナバロウ、カンデリラロウ、蜜ロウ、鯨ロウ、イボタロウ、モンタンロウなど。

(h) その他

シリコーン化合物、フッ素化合物など。

【0054】各層に添加できる紫外線吸収剤として、例えば下記のもの挙げられるがこれらに限定されるもの

ではない。

(a) ベンゾフェノン系

2-ヒドロキシベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ4-メトキシベンゾフェノンなど。

(b) サルシレート系

フェニルサルシレート、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル 3, 5-ジ-tert-ブチル4-ヒドロキシベンゾエートなど。

(c) ベンゾトリアゾール系

(2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、(2'-ヒドロキシ5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、(2'-ヒドロキシ5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、(2'-ヒドロキシ3'-ターシャリブチル5'-メチルフェニル) 5-クロロベンゾトリアゾールなど。

(d) シアノアクリレート系

エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、メチル2-カルボメトキシ3 (パラメトキシ) アクリレートなど。

(e) クエンチャー (金属錯塩系)

ニッケル (2, 2'-チオビス (4-tert-オクチル) フェノレート) ノルマルブチルアミン、ニッケルジブチルジチオカルバメート、ニッケルジブチルジチオカルバメート、コバルトジシクロヘキシルジチオホスフェートなど。

(f) HALS (ヒンダードアミン)

ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) セバケート、1-[2-(3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ) エチル]-4-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ]-2, 2, 6, 6-テトラメチルピリジン、8-ベンジル-7, 7, 9, 9-テトラメチル-3-オクチル-1, 3, 8-トリアザスピロ [4, 5] ウンデカン-2, 4-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなど。

【0055】次に図面を用いて本発明の電子写真方法ならびに電子写真装置を詳しく説明する。図8は、本発明の電子写真装置を説明するための概略図であり、下記するような変形例も本発明の範疇に属するものである。図8において、感光体1は、導電性支持体上に、少なくとも感光層と表面保護層が設けた構造を有する。感光体1はドラム状の形状を示しているが、シート状、エンドレスベルト状のものであっても良い。帯電部材 (ローラ) 8、転写前チャージャ12、クリーニング前チャージャ17には、コロトロン、スコロトロン、固体帯電器 (ソ

10

20

30

40

50

リッド・ステート・チャージャー)、帯電ローラを始めとする公知の手段が用いられる。帯電部材 8 は、感光体に対し接触もしくは近接配置したものが良好に用いられる。また、帯電用部材により感光体に帯電を施す際、帯電部材の直流成分に対して交流成分を重畳した電界により感光体に帯電を与えることにより、帯電ムラを低減することが可能で効果的である。転写手段には、一般に上記の帯電器が使用できるが、図に示されるように転写チャージャーと分離チャージャーを併用したものが効果的である。また、画像露光部 10、除電ランプ 7 等の光源には、蛍光灯、タングステンランプ、ハロゲンランプ、水銀灯、ナトリウム灯、発光ダイオード(LED)、半導体レーザー(LD)、エレクトロルミネッセンス(EL)などの発光物全般を用いることができる。好ましく発光ダイオード、半導体レーザーが用いられる。そして、所望の波長域の光のみを照射するために、シャープカットフィルター、バンドパスフィルター、近赤外カットフィルター、ダイクロイックフィルター干渉フィルター、色温度変換フィルターなどの各種フィルターを用いることもできる。かかる光源等は、図 8 に示される工程の他に光照射を併用した転写工程、除電工程、クリーニング工程、あるいは前露光などの工程を設けることにより、感光体に光が照射される。

【0056】さて、現像ユニット 11 により感光体 1 上に現像されたトナーは、転写紙 14 に転写されるが、全部が転写されるわけではなく、感光体 1 上に残存するトナーも生ずる。このようなトナーは、ファークラス 18 およびクリーニングブラシ 19 により、感光体より除去される。クリーニングは、クリーニングブラシだけで行なわれることもあり、クリーニングブラシにはファークラス、マグファークラスを始めとする公知のものが用いられる。電子写真感光体に正(負)帯電を施し、画像露光を行なうと、感光体表面上には正(負)の静電潜像が形成される。これを負(正)極性のトナー(検電微粒子)で現像すれば、ポジ画像が得られるし、また正(負)極性のトナーで現像すれば、ネガ画像が得られる。かかる現像手段には、公知の方法が適用されるし、また、除電手段にも公知の方法が用いられる。

【0057】図 9 には、本発明による電子写真装置の別の例を示す。感光体 21 は導電性支持体上に、少なくとも感光層と表面保護層を設けた構造を有する。駆動ローラ 22a、22b により駆動され、帯電器(ローラ) 23 による帯電、光源 24 による像露光、現像(図示せず)、帯電器 23 を用いる転写、光源 26 によるクリーニング前露光、ブラシ 27 によるクリーニング、光源 28 による除電が繰返し行なわれる。図 9 においては、感光体 21 (勿論この場合は支持体が透光性である)に支

持体側よりクリーニング前露光の光照射が行なわれる。図 9 に関連して示した前記電子写真プロセスは、本発明における実施形態を例示するものであって、もちろん他の実施形態も可能である。例えば、図 9 において支持体側よりクリーニング前露光を行っているが、これは感光層側から行ってもよいし、また、像露光、除電光の照射を支持体側から行ってもよい。一方、光照射工程は、像露光、クリーニング前露光、除電露光が図示されているが、他に転写前露光、像露光のプレ露光、およびその他公知の光照射工程を設けて、感光体に光照射を行なうこともできる。以上に示すような画像形成手段は、複写装置、ファクシミリ、プリンター内に固定して組み込まれていてもよいが、プロセスカートリッジの形でそれら装置内に組み込まれてもよい。プロセスカートリッジとは、感光体を内蔵し、他に帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段等を含んだ 1 つの装置(部品)である。プロセスカートリッジの形状等は多く挙げられるが、一般的な例として、図 10 に示すものが挙げられる。感光体 25 は、導電性支持体上に、少なくとも感光層と表面保護層を設けた構造のものである。

#### 【0058】

【実施例】以下本発明を実施例及び比較例により説明するが、これにより本発明の態様が限定されるものではない。

#### 【0059】実施例 1

##### (下引き層製膜)

アルミニウム製支持体(外径 30 mm  $\Phi$ )に、乾燥後の膜厚が 3.5  $\mu$ m になるように浸漬法で塗工し、下引き層を形成した。

##### (1) 下引き層用塗工液

アルキッド樹脂(ベッコゾール 1307-60-EL: 大日本インキ化学工業)

メラミン樹脂(スーパーベッカミン G-821-60: 大日本インキ化学工業)

酸化チタン(CR-EL: 石原産業)

メチルエチルケトン

##### (2) 混合比(重量)

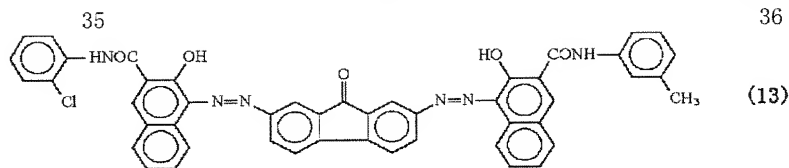
アルキッド樹脂/メラミン樹脂/酸化チタン/メチルエチルケトン=3/2/20/100

【0060】(電荷発生層の製膜) この下引き層上に下記構造のビスアゾ顔料を含む電荷発生層塗工液に浸漬塗工し、加熱乾燥させ、膜厚 0.2  $\mu$ m の電荷発生層を形成した。

##### (1) 電荷発生層用塗工液

下記構造のビスアゾ顔料

#### 【化 15】



ポリビニルブチラール (XYHL : UCC)

2-ブタノン

シクロヘキサノン

(2) 混合比 (重量)

ビスアゾ顔料 / ポリビニルブチラール / テトラヒドロフ  
ラン = 5 / 1 / 100 / 200

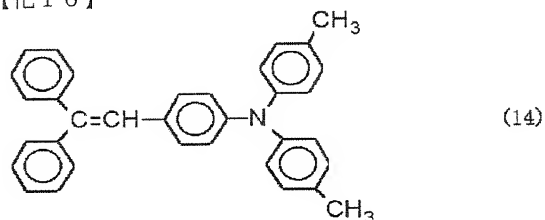
【0061】 (電荷輸送層の製膜) この電荷発生層上に  
下記構造の低分子電荷輸送物質を含む電荷輸送層用塗工  
液を用いて、浸漬塗工し、加熱乾燥させ、膜厚  $2.2 \mu\text{m}$   
の電荷輸送層とした。

(1) 電荷輸送層用塗工液

ビスフェーノル Z 型ポリカーボネート

下記構造の低分子電荷輸送物質

【化16】



テトラヒドロフラン

(2) 混合比 (重量)

ポリカーボネート / 電荷輸送物質 / テトラヒドロフラン  
= 1 / 1 / 10

【0062】 (表面保護層の製膜) この電荷輸送層上に  
電荷輸送層に用いた低分子電荷輸送物質を含む表面保護  
層用塗工液を用いて、下記条件で、スプレー塗工し、 $150^\circ\text{C}$ 、 $20$ 分、加熱乾燥させ、表面保護層とした。

(1) 表面保護層用塗工液

電荷輸送層に用いた低分子電荷輸送物質

ビスフェーノル Z 型ポリカーボネート

シリカ微粒子 (KMPX100 : 信越化学製)

テトラヒドロフラン

シクロヘキサノン

(2) 混合比 (重量)

電荷輸送物質 / ポリカーボネート / シリカ微粒子 / テ  
トラヒドロフラン / シクロヘキサノン = 3 / 4 / 3 / 17  
0 / 50

(3) スプレー条件

スプレーガン : 明治機械製 A100-P08 (MT  
SD) (以下全ての製膜はこのスプレーガンで行っ  
た。)

吐出量 :  $14 \text{ cc/min}$

吐出圧 :  $1.5 \text{ kg/cm}^2$

感光体回転数 :  $360 \text{ r.p.m}$

ガン送り速度 :  $24 \text{ mm/sec}$

ガン-感光体距離 :  $8 \text{ cm}$

塗工回数 : 4回

【0063】 実施例 2

表面保護層のスプレー条件を下記条件にすること以外は  
すべて、実施例 1 と同じにして作製した。

(スプレー条件)

吐出量 :  $14 \text{ cc/min}$

吐出圧 :  $1.5 \text{ kg/cm}^2$

感光体回転数 :  $360 \text{ r.p.m}$

ガン送り速度 :  $24 \text{ mm/sec}$

ガン-感光体距離 :  $8 \text{ cm}$

塗工回数 : 7回

20 【0064】 実施例 3

表面保護層のスプレー条件を下記条件にすること以外は  
すべて、実施例 1 と同じにして作製した。

(スプレー条件)

吐出量 :  $12 \text{ cc/min}$

吐出圧 :  $1.5 \text{ kg/cm}^2$

感光体回転数 :  $360 \text{ r.p.m}$

ガン送り速度 :  $16 \text{ mm/sec}$

ガン-感光体距離 :  $8 \text{ cm}$

塗工回数 : 5回

30 【0065】 実施例 4

表面保護層のスプレー条件を下記条件にすること以外は  
すべて、実施例 1 と同じにして作製した。

(スプレー条件)

吐出量 :  $10 \text{ cc/min}$

吐出圧 :  $1.5 \text{ kg/cm}^2$

感光体回転数 :  $360 \text{ r.p.m}$

ガン送り速度 :  $16 \text{ mm/sec}$

ガン-感光体距離 :  $8 \text{ cm}$

塗工回数 : 6回

40 【0066】 実施例 5

表面保護層のスプレー条件を下記条件にすること以外は  
すべて、実施例 1 と同じにして作製した。

(スプレー条件)

吐出量 :  $6 \text{ cc/min}$

吐出圧 :  $1.5 \text{ kg/cm}^2$

感光体回転数 :  $360 \text{ r.p.m}$

ガン送り速度 :  $16 \text{ mm/sec}$

ガン-感光体距離 :  $8 \text{ cm}$

塗工回数 : 9回

50 【0067】 実施例 6

表面保護層の塗工液及びスプレー条件を下記の条件とする事以外はすべて実施例1と同じにして感光体を作製した。

(1) 表面保護層用塗工液

電荷輸送層に用いた低分子電荷輸送物質  
ビスフェーノルZ型ポリカーボネート  
アルミナ微粒子 (AA03: 住友化学製)  
テトラヒドロフラン  
シクロヘキサノン

(2) 混合比 (重量)

電荷輸送物質/ポリカーボネート/アルミナ微粒子/テトラヒドロフラン/シクロヘキサノン=3/4/3/170/50

(3) スプレー条件

吐出量 : 15 cc/min  
吐出圧 : 2.0 kg/cm<sup>2</sup>  
感光体回転数 : 360 r. p. m  
ガン送り速度 : 24 mm/sec  
ガンー感光体距離 : 8 cm

\* 塗工回数 : 4回

【0068】実施例7

表面保護層のスプレー条件を下記条件にすること以外はすべて、実施例5と同じにして作製した。

(スプレー条件)

吐出量 : 11.5 cc/min  
吐出圧 : 2.0 kg/cm<sup>2</sup>  
感光体回転数 : 360 r. p. m  
ガン送り速度 : 16 mm/sec

10 ガンー感光体距離 : 8 cm

塗工回数 : 6回

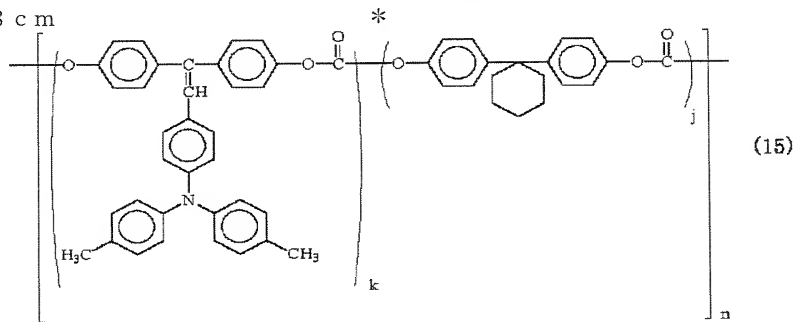
【0069】実施例8

表面保護層の塗工液およびスプレー条件を下記の条件とする事以外はすべて実施例1と同じにして感光体を作製した。

(1) 表面保護層用塗工液

下記構造の高分子電荷輸送物質

【化17】



アルミナ微粒子 (AA03: 住友化学製)

テトラヒドロフラン

シクロヘキサノン

(2) 混合比 (重量)

高分子電荷輸送物質/アルミナ微粒子/テトラヒドロフラン/シクロヘキサノン=7/3/170/50

(3) スプレー条件

吐出量 : 15 cc/min  
吐出圧 : 2.0 kg/cm<sup>2</sup>  
感光体回転数 : 360 r. p. m

30※ ガン送り速度 : 24 mm/sec

ガンー感光体距離 : 8 cm

塗工回数 : 4回

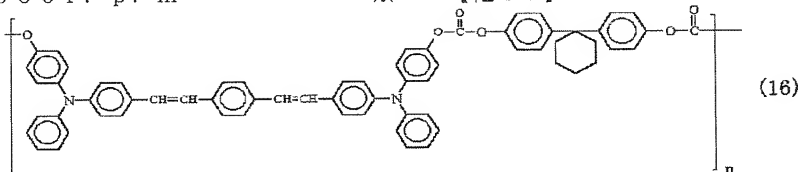
【0070】実施例9

表面保護層の塗工液及びスプレー条件を下記の条件とする事以外はすべて実施例1と同じにして感光体を作製した。

(1) 表面保護層用塗工液

下記構造の高分子電荷輸送物質

【化18】



アルミナ微粒子 (AA03: 住友化学製)

テトラヒドロフラン

シクロヘキサノン

(2) 混合比 (重量)

高分子電荷輸送物質/アルミナ微粒子/テトラヒドロフ 50

ラン/シクロヘキサノン=7/3/170/50

(3) スプレー条件

吐出量 : 15 cc/min  
吐出圧 : 2.0 kg/cm<sup>2</sup>  
感光体回転数 : 360 r. p. m



ガン送り速度 : 24mm/sec

ガンー感光体距離 : 8cm

塗工回数 : 4回

#### 【0071】実施例10

表面保護層の塗工液及びスプレー条件を下記の条件とする事以外はすべて実施例1と同じにして感光体を作製した。

##### (1) 表面保護層用塗工液

電荷輸送層に用いた低分子電荷輸送物質

ポリアリレート樹脂 (U-6000: ユニチカ製)

酸化チタン微粒子 (CR97: 石原産業製)

テトラヒドロフラン

シクロヘキサノン

##### (2) 混合比 (重量)

電荷輸送物質/ポリアリレート/アルミナ微粒子/テトラヒドロフラン/シクロヘキサノン = 3/4/3/170/50

##### (3) スプレー条件

吐出量 : 15cc/min

吐出圧 : 2.0kg/cm<sup>2</sup>

感光体回転数 : 360r.p.m

ガン送り速度 : 24mm/sec

ガンー感光体距離 : 8cm

塗工回数 : 2回

#### 【0072】実施例11

表面保護層の塗工液及びスプレー条件を下記の条件とする事以外はすべて実施例1と同じにして感光体を作製した。

##### (1) 表面保護層用塗工液

電荷輸送層に用いた低分子電荷輸送物質

ビスフェーノルZ型ポリカーボネート

シリカ微粒子 (KMPX100: 信越化学製)

ジオキソラン

シクロヘキサノン

##### (2) 混合比 (重量)

電荷輸送物質/ポリカーボネート/シリカ微粒子/ジオキソラン/シクロヘキサノン = 3/4/3/170/50

#### 【0073】実施例12

表面保護層の塗工液条件を下記の条件とする事以外はすべて実施例1と同じにして感光体を作製した。

##### (1) 表面保護層用塗工液

電荷輸送層に用いた低分子電荷輸送物質

ビスフェーノルZ型ポリカーボネート

シリカ微粒子 (KMPX100: 信越化学製)

テトラヒドロフラン

シクロペンタノン

##### (2) 混合比 (重量)

電荷輸送物質/ポリカーボネート/シリカ微粒子/テトラヒドロフラン/シクロペンタノン = 3/4/3/170/50

0/50

#### 【0074】実施例13

表面保護層の塗工液を下記の条件とする事以外はすべて実施例1と同じにして感光体を作製した。

##### (1) 表面保護層用塗工液

電荷輸送層に用いた低分子電荷輸送物質

ビスフェーノルZ型ポリカーボネート

シリカ微粒子 (KMPX100: 信越化学製)

テトラヒドロフラン

アニソール

##### (2) 混合比 (重量)

電荷輸送物質/ポリカーボネート/シリカ微粒子/テトラヒドロフラン/アニソール = 3/4/3/170/50

#### 【0075】比較例1

表面保護層のスプレー条件を下記条件にすること以外はすべて、実施例1と同じにして作製した。

##### (スプレー条件)

吐出量 : 18cc/min

吐出圧 : 2.0kg/cm<sup>2</sup>

感光体回転数 : 360r.p.m

ガン送り速度 : 16mm/sec

ガンー感光体距離 : 8cm

塗工回数 : 2回

#### 【0076】比較例2

表面保護層のスプレー条件を下記条件にすること以外はすべて、実施例1と同じにして作製した。

##### (スプレー条件)

吐出量 : 24cc/min

吐出圧 : 1.5kg/cm<sup>2</sup>

感光体回転数 : 360r.p.m

ガン送り速度 : 12mm/sec

ガンー感光体距離 : 8cm

塗工回数 : 1回

#### 【0077】比較例3

表面保護層用塗工液を下記条件とすること以外はすべて実施例1と同じにして作製した。

##### (1) 表面保護層用塗工液

電荷輸送層に用いた低分子電荷輸送物質

ビスフェーノルZ型ポリカーボネート

シリカ微粒子 (KMPX100: 信越化学製)

テトラヒドロフラン

シクロヘキサノン

##### (2) 混合比 (重量)

電荷輸送物質/ポリカーボネート/シリカ微粒子/テトラヒドロフラン/シクロヘキサノン = 3/4/3/50/170

#### 【0078】比較例4

電荷輸送層及び表面保護層用塗工液を下記条件とすること以外はすべて実施例1と同じにして作製した。

(1) 下記構造の低分子電荷輸送物質を含む電荷輸送層用塗工液を用いて、浸漬塗工し、加熱乾燥させ、膜厚  $2\ \mu\text{m}$  の電荷輸送層とした。

(i) 電荷輸送層用塗工液

ビスフェーノル A 型ポリカーボネート

実施例 1 の低分子電荷輸送物質

ジクロロエタン

(ii) 混合比 (重量)

ポリカーボネート/電荷輸送物質/ジクロロエタン =  $1/1/12$

(2) この電荷輸送層上に電荷輸送層に用いた低分子電荷輸送物質を含む表面保護層用塗工液を用いて、下記条件で、スプレー塗工し、 $150^\circ\text{C}$  加熱乾燥させ、表面保護層とした。

(i) 表面保護層用塗工液

電荷輸送層に用いた低分子電荷輸送物質

ビスフェーノル Z 型ポリカーボネート

シリカ微粒子 (KMPX100: 信越化学製)

トルエン

(ii) 混合比 (重量)

電荷輸送物質/ポリカーボネート/シリカ微粒子/トルエン =  $3/4/3/220$

【0079】比較例 5

表面保護層の塗工液およびスプレー条件を下記の条件とする事以外はすべて実施例 1 と同じにして感光体を作製した。

(1) 表面保護層用塗工液

電荷輸送層に用いた低分子電荷輸送物質

ビスフェーノル Z 型ポリカーボネート

アルミナ微粒子 (AA03: 住友化学製)

テトラヒドロフラン

シクロヘキサノン

(2) 混合比 (重量)

電荷輸送物質/ポリカーボネート/アルミナ微粒子/テトラヒドロフラン/シクロヘキサノン =  $3/4/3/50/170$

(3) スプレー条件

吐出量 :  $14\ \text{cc}/\text{min}$

吐出圧 :  $2.0\ \text{kg}/\text{cm}^2$

感光体回転数 :  $360\ \text{r. p. m}$

ガン送り速度 :  $24\ \text{mm}/\text{sec}$

ガン-感光体距離 :  $8\ \text{cm}$

塗工回数 : 4 回

【0080】比較例 6

表面保護層の塗工液及びスプレー条件を下記の条件とする事以外はすべて実施例 1 と同じにして感光体を作製した。

(1) 表面保護層用塗工液

電荷輸送層に用いた低分子電荷輸送物質

ポリアリレート樹脂 (U-6000: ユニチカ製)

酸化チタン微粒子 (CR97: 石原産業製)

テトラヒドロフラン

シクロヘキサノン

(2) 混合比 (重量)

電荷輸送物質/ポリアリレート/アルミナ微粒子/テトラヒドロフラン/シクロヘキサノン =  $3/4/3/40/180$

(3) スプレー条件

吐出量 :  $15\ \text{cc}/\text{min}$

10 吐出圧 :  $2.0\ \text{kg}/\text{cm}^2$

感光体回転数 :  $360\ \text{r. p. m}$

ガン送り速度 :  $24\ \text{mm}/\text{sec}$

ガン-感光体距離 :  $8\ \text{cm}$

塗工回数 : 2 回

【0081】比較例 7

表面保護層の塗工液を下記の条件とし、リングコート法で塗工する以外はすべて実施例 1 と同様にして感光体を作製した。

(1) 表面保護層用塗工液

20 電荷輸送層に用いた低分子電荷輸送物質

ビスフェーノル Z 型ポリカーボネート

シリカ微粒子 (KMPX100: 信越化学製)

テトラヒドロフラン

(2) 混合比 (重量)

電荷輸送物質/ポリカーボネート/アルミナ微粒子/テトラヒドロフラン =  $3/4/3/90$

(3) リングコート条件

塗工速度 :  $3.0\ \text{mm}/\text{sec}$

【0082】比較例 8

30 表面保護層の塗工液を下記の条件とする事以外はすべて実施例 1 と同じにして感光体を作製した。

(1) 表面保護層用塗工液

電荷輸送層に用いた低分子電荷輸送物質

ビスフェーノル Z 型ポリカーボネート

シリカ微粒子 (KMPX100: 信越化学製)

テトラヒドロフラン

(2) 混合比 (重量)

電荷輸送物質/ポリカーボネート/シリカ微粒子/テトラヒドロフラン =  $3/4/3/220$

40 【0083】比較例 9

表面保護層の塗工液を下記の条件とする事以外はすべて実施例 1 と同じにして感光体を作製した。

(1) 表面保護層用塗工液

電荷輸送層に用いた低分子電荷輸送物質

ビスフェーノル Z 型ポリカーボネート

シリカ微粒子 (KMPX100: 信越化学製)

シクロヘキサノン

(2) 混合比 (重量)

電荷輸送物質/ポリカーボネート/シリカ微粒子/シクロヘキサノン =  $3/4/3/220$

## 【0084】比較例10

表面保護層を設けず、電荷輸送層膜厚を  $27\mu\text{m}$  とすること以外は、全て実施例1と同じにして感光体を作製した。

【0085】以上のように作製した感光体の断面を切り出し、SEM観察を行い、平均最大膜厚D及び標準偏差 $\sigma$ を求めた。また、感光層、下引き層を設けていないアルミ製支持体上に実施例及び比較例と同様に表面保護層を製作し、A/Bの値を求めた。そしてこれらの感光体\*

\*を、画像露光光源を  $655\text{nm}$  の半導体レーザー（ポリゴン・ミラーによる書き込み）に改造したイマジオMF2200（帯電：ACパイアスなし、DCバイアス  $-900\text{V}$ ）を用いて、12万枚（A4）通紙試験を行った。そして、初期及びラン後の画像、摩耗量、露光部電位、接着性を測定した。結果を表1、2に示す。

## 【0086】

【表1】

	D $\mu\text{m}$	$\sigma$ $\mu\text{m}$	A/B比	特記事項
実施例1	5.02	0.78	1.54	$Dの1/7 < \sigma \leq Dの1/5$
実施例2	8.32	1.25	1.84	$Dの1/7 < \sigma \leq Dの1/5$
実施例3	4.98	0.82	1.47	$Dの1/7 < \sigma \leq Dの1/5$
実施例4	5.12	0.62	1.43	$\sigma \leq Dの1/7$
実施例5	4.89	0.45	1.31	$\sigma \leq Dの1/7$
実施例6	5.06	0.81	1.78	$Dの1/7 < \sigma \leq Dの1/5$
実施例7	4.97	0.63	1.67	$\sigma \leq Dの1/7$
実施例8	5.14	0.85	1.92	$Dの1/7 < \sigma \leq Dの1/5$
実施例9	5.07	0.79	1.85	$Dの1/7 < \sigma \leq Dの1/5$
実施例10	3.42	0.55	1.42	$Dの1/7 < \sigma \leq Dの1/5$
実施例11	4.85	0.75	1.67	$Dの1/7 < \sigma \leq Dの1/5$
実施例12	5.12	0.81	1.62	$Dの1/7 < \sigma \leq Dの1/5$
実施例13	4.76	0.71	1.42	$Dの1/7 < \sigma \leq Dの1/5$
比較例1	5.07	1.11	2.08	$Dの1/5 < \sigma$
比較例2	5.02	1.21	2.38	$Dの1/5 < \sigma$
比較例3	4.99	1.14	2.13	$Dの1/5 < \sigma$
比較例4	5.01	0.00	1.53	不連続な層構成、膜厚ムラ発生
比較例5	5.02	1.12	2.17	$Dの1/5 < \sigma$
比較例6	3.51	0.78	2.24	$Dの1/5 < \sigma$
比較例7	5.03	1.15	—	リングコーター塗工品
比較例8	5.25	0.52	1.15	異常構造多量発生
比較例9	4.87	1.20	2.52	スパイラル上の膜厚ムラ発生
比較例10	—	—	—	表面保護層無

## 【0087】

※ ※ 【表2】

	初期				12万枚通紙後			
	露光部電位 V	画像			露光部電位 V	画像		
		ハフトーン	ドット再現性	黒ベタ端部		ハフトーン	ドット再現性	
実施例1	-80	○	◎	○	-55	○	○	
実施例2	-90	○	○	○	-80	○	○	
実施例3	-85	○	◎	○	-50	○	○	
実施例4	-50	◎	◎	○	-40	○	◎	
実施例5	-50	◎	◎	○	-40	◎	◎	
実施例6	-90	◎	○	○	-80	○	○	
実施例7	-80	◎	◎	○	-70	○	◎	
実施例8	-95	◎	○	○	-95	○	○	
実施例9	-100	○	○	○	-95	○	○	
実施例10	-88	○	○	○	-78	○	○	
実施例11	-85	○	◎	○	-50	○	○	
実施例12	-80	○	◎	○	-55	○	○	
実施例13	-88	○	◎	○	-50	○	○	
比較例1	-65	△	○	○	-70	×	△	
比較例2	-75	△	○	○	-80	×	△	
比較例3	-70	○	△	○	-85	×	×	
比較例4	-150	◎	◎	×	-	-	-	
比較例5	-95	○	△	○	-90	△	×	
比較例6	-100	△	△	○	-105	×	×	
比較例7	-60	△	△	○	-70	×	×	
比較例10	-45	◎	◎	×	-35	×	×	

【0088】表2におけるハフトーン等の項目の評価基準は以下の通りである。

(1) ハフトーン画像（ハフトーン画像をとり、目視及び光学顕微鏡で評価した。）

◎…非常に良好

○…良好（局所的にざらつき感がある）

△…画像全体にざらつき感がある

×…濃度ムラ発生

(2) ドット再現性（平均ビーム径を  $50\mu\text{m}$  とし、1 50

ドット独立書き込みを行い、現像後の感光体表面のドット再現性及びトナー飛散状況を光学顕微鏡を用いて評価した。）

◎…非常に良好

○…良好（局所的にドット太りが見られる）

△…ドット太りがみられる

×…ドット太りにくわえ、トナー飛散もみられる

(3) 黒ベタ端部（白画像中に大きさ  $5\text{cm} \times 3\text{cm}$  の黒ベタ画像をとり、目視及び光学顕微鏡で評価した。）

○…良好

×…端部における黒ベタ太りおよびトナー飛散が見られる。

\* 【0089】

【表3】

\*

	3万枚		6万枚		9万枚		12万枚	
	摩耗量 μm	摩耗速度 μm/1万枚	摩耗量 μm	摩耗速度 μm/1万枚	摩耗量 μm	摩耗速度 μm/1万枚	摩耗量 μm	摩耗速度 μm/1万枚
実施例1	0.92	0.31	1.95	0.34	2.91	0.32	3.85	0.31
実施例2	0.97	0.32	2.04	0.36	2.99	0.32	3.91	0.31
実施例3	0.98	0.33	2.01	0.34	3.02	0.34	4.01	0.33
実施例4	1.01	0.34	2.05	0.35	3.05	0.33	4.09	0.35
実施例5	1.10	0.37	2.21	0.37	3.25	0.35	4.31	0.35
実施例6	0.65	0.22	1.31	0.22	2.01	0.23	2.72	0.24
実施例7	0.71	0.24	1.45	0.25	2.21	0.25	3.01	0.27
実施例8	0.54	0.18	1.14	0.20	1.68	0.18	2.24	0.19
実施例9	0.49	0.16	1.01	0.17	1.54	0.18	2.08	0.18
実施例10	0.65	0.28	1.67	0.27	2.42	0.25	3.25	0.28
実施例11	0.88	0.30	1.80	0.30	2.72	0.31	3.65	0.31
実施例12	0.95	0.32	1.85	0.30	2.81	0.32	3.84	0.34
実施例13	1.00	0.33	1.97	0.32	2.90	0.31	3.91	0.34
比較例1	0.93	0.31	1.80	0.29	2.72	0.31	4.20	0.49
比較例2	0.97	0.32	1.95	0.33	3.21	0.42	4.81	0.53
比較例3	0.94	0.31	1.85	0.30	2.76	0.30	4.15	0.46
比較例4	0.92	0.31	表面保護層が局所的な剝離が見られたため実験中止					
比較例5	0.67	0.22	1.41	0.25	2.02	0.20	3.21	0.40
比較例6	0.84	0.28	1.72	0.29	2.61	0.30	4.21	0.53
比較例7	0.92	0.31	2.20	0.43	3.35	0.38	4.75	0.47
比較例10	3.21	1.07	6.45	1.08	9.54	1.13	13.54	1.23

【0090】なお、表3中の摩耗速度は、3万枚ごとの摩耗量から、1万枚あたりの摩耗量を求めた。σがDの1/5よりも大きかったサンプルは、摩耗速度が安定していなかった。

## 【0091】実施例14

実施例1で使用した帯電ローラーの両端部に厚さ50μm、幅5mmの絶縁テープを張り付け、帯電ローラー表面と感光体表面との間に空間的なギャップ（50μm）を有するように配置した。その他の条件は実施例1と全く同様に評価を行った。その結果、実施例1で認められた帯電ローラー汚れは、全く認められず、初期及び12万枚目の画像はいずれも良好であった。しかしながら、12万枚後にハーフトーン画像を出力した際、ごく僅かではあるが、帯電濃度ムラが発生した。

## 【0092】実施例15

帯電条件を以下のように変更した以外は実施例11と同様の評価を行った。

(帯電条件)

DCバイアス：-900V

ACバイアス：2.0kV (peak to peak)

周波数2kHz 初期及び3万枚後の画像は良好であった。実施例1で認められた帯電ローラー汚れ、実施例11で認められたハーフトーン画像の局所的なムラは、全く認められなかった。

## 【0093】

【発明の効果】本発明の感光体を用いることにより、機械的耐久性、電気特性、画像特性が良好な画像形成装置及びプロセスカートリッジを提供することができる。また、本発明の表面保護層形成方法により、機械的耐久性、電気特性、画像特性にすぐれた感光体を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1a】本発明の感光体の説明拡大断面図と、その断

面図を用いた平均最大膜厚Dを算出するために用いるサンプリング例を示す。

【図1b】本発明の感光体の説明拡大断面図と、その断面図を用いた最大膜厚Dnを測定するための測定例を示す。

【図1c】比較のための感光体の説明拡大断面図を示す。

【図1d】本発明による実際の感光体の説明拡大断面図と、その断面図を用いた最大膜厚Dnを測定するための測定例を示す。

【図2】感光層と表面保護層とを連続的に製膜した構造を有する感光体に光を照射した場合の光量ムラの発生メカニズムを説明するための図である。

【図3】感光層と表面保護層とを連続的に製膜した構造を有する感光体における電荷トラップムラの発生メカニズムを説明するための図である。

【図4】感光層と表面保護層とを連続的に製膜した構造を有する感光体における摩耗速度ムラの発生メカニズムを説明するための図である。

【図5】本発明の感光体の構成の1例を示す説明断面図である。

【図6】本発明の感光体の構成の他の例を示す説明断面図である。

【図7】本発明の感光体の構成のさらに他の例を示す説明断面図である。

【図8】本発明の感光体を用いた画像形成装置の1つの例についての説明構成図である。

【図9】本発明の感光体を用いた画像形成装置の他の例についての説明構成図である。

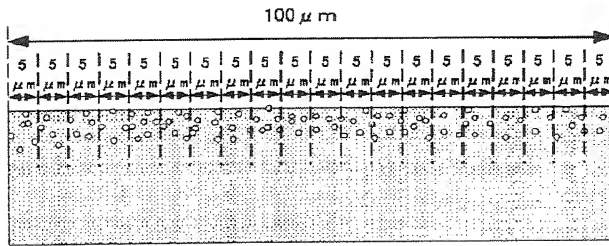
【図10】本発明の感光体を用いるプロセスカートリッジの1つの例についての説明構成図である。

【符号の説明】

1、21、31 感光体

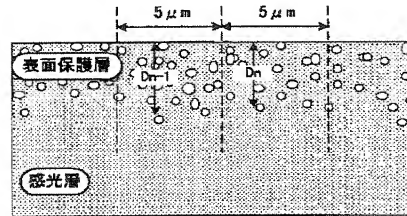
- 7 除電ランプ  
 8、35 帯電部材  
 10、36 画像露光部  
 11 現像ユニット  
 14 転写紙  
 22a、22b 駆動ローラ

【図1a】

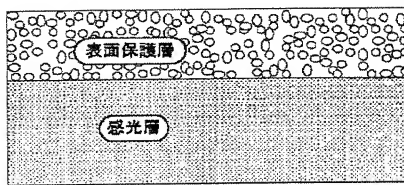


- \* 23 帯電ローラ  
 24 像露光源  
 28 除電光源  
 32 転写ローラ  
 33 現像ローラ  
 \* 34 クリーニングブラシ

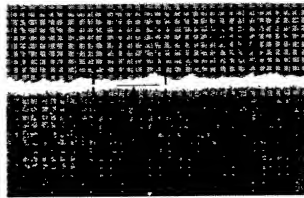
【図1b】



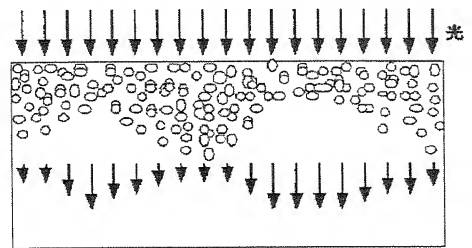
【図1c】



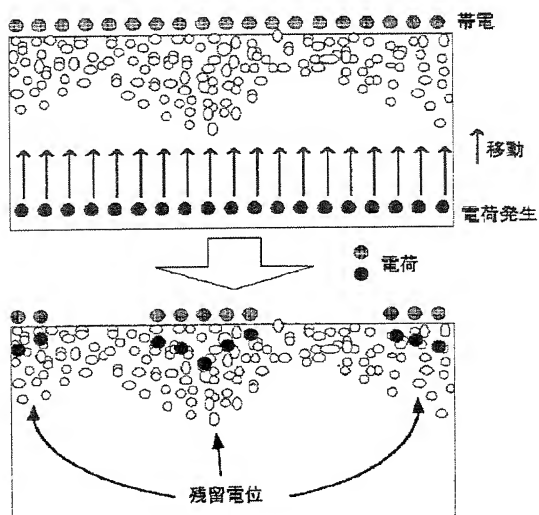
【図1d】



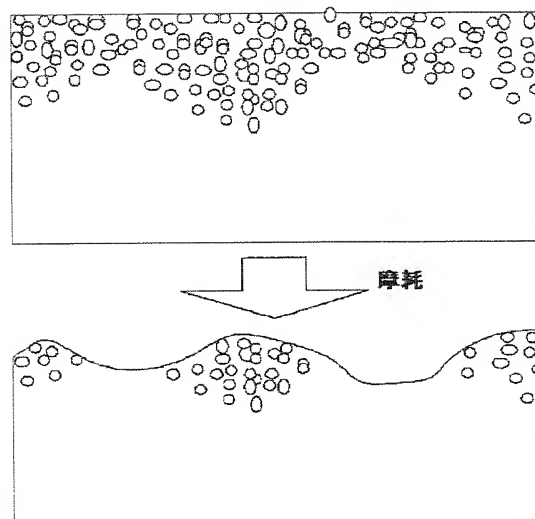
【図2】



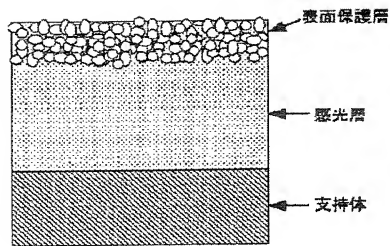
【図3】



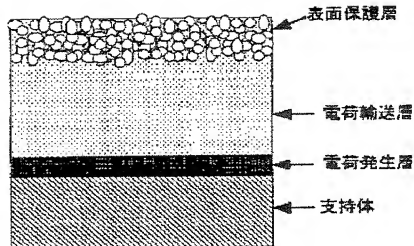
【図4】



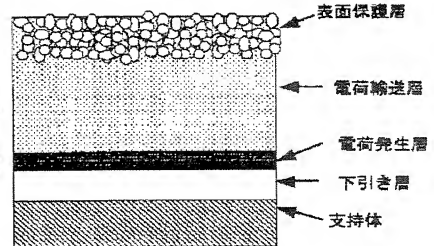
【図 5】



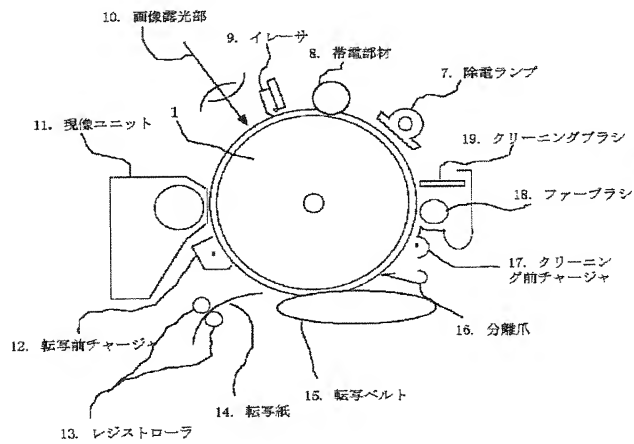
【図 6】



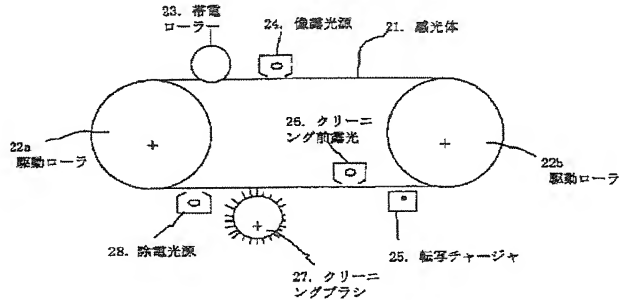
【図 7】



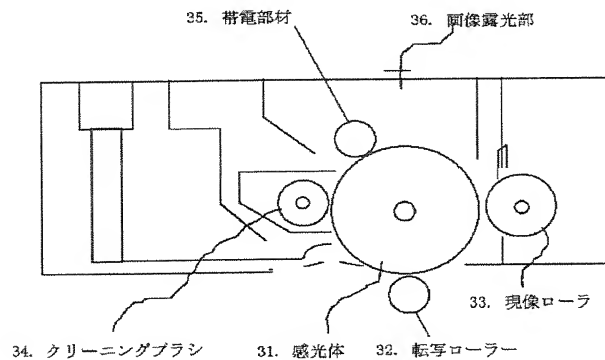
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(72)発明者 北嶋 良一  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 小島 成人  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 松山 彰彦  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 永目 宏  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 大田 勝一  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 鈴木 哲郎  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 田元 望  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 田村 宏  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 左近 洋太  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 栗本 鋭司  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 新美 達也  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 宮本 由佳  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

Fターム(参考) 2H068 AA04 AA09 BB23 BB25 BB29  
BB40 BB49 CA06 CA29 CA33  
EA14 EA17 FB07 FB08